

Energietransfer angeregter Zustände in dünnen Schichten PTCDA auf Ag(111) und Au(111)



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Phys.
Andreas Namgalies
aus Mölln

Universitätsstadt Marburg, 2017

Eingereicht am: 13.06.2017
Als Dissertation angenommen am: 13.07.2017
Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2017
Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Höfer
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Heimbrodt
Hochschulkennziffer: 1180

NAMGALIES, Andreas:
Energietransfer angeregter Zustände in dünnen Schichten PTCDA auf Ag(111) und Au(111),
Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2017

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1. Einleitung	3
2. Grundlagen	7
2.1 Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie	7
2.2 Angeregte Zustände in organischen Halbleitern und Photolumineszenz	10
2.2.1 Anregungen von Einzelmolekülen	11
2.2.2 Exzitonische Zustände	12
2.3 Energietransport in organischen Molekülen nahe einer Metalloberfläche	15
2.3.1 Hoppingtransport	15
2.3.2 Direkter Energietransport	16
2.4 Modellsysteme	19
2.4.1 Die Ag(111) und Au(111) Metallsubstrate	19
2.4.2 Der PTCDA Kristall	21
2.4.3 Struktur der ersten beiden Lagen PTCDA auf Ag(111)	22
2.4.4 Struktur der ersten beiden Lagen PTCDA auf Au(111)	27
2.4.5 Wachstum von Multilagen	30
2.4.6 Optische Eigenschaften	32
3. Experimentelles	37
3.1 Zapes II	37
3.1.1 Ultrahochvakuumkammer	37
3.1.2 Präparationskammer und Probenmanipulator	39
3.1.3 Photolumineszenzdetektion	41
3.1.4 Lasersystem Tsunami	43
3.1.5 Lasersystem OPO	44
3.2 Probenpräparation	46
3.2.1 Reinigung der Ag(111) und Au(111) Einkristalle	47
3.2.2 PTCDA Wachstum	49
3.3 Schichtcharakterisierung	50

4. 2PPE Untersuchungen	55
4.1 Spektral aufgelöste 2PPE	55
4.1.1 2PPE Spektren des PTCDA auf Ag(111)	55
4.1.2 2PPE Spektren des PTCDA auf Au(111)	60
4.2 Zeitaufgelöste 2PPE	65
5. Photolumineszenzuntersuchungen	69
5.1 Spektral aufgelöste Photolumineszenzuntersuchungen	69
5.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenzuntersuchungen	75
5.3 Fit der zeitaufgelösten Photolumineszenzuntersuchungen	80
5.4 Anwendung der Standardmodelle des Dipol-Dipol Energietransfers	83
5.4.1 Modellierung des Zustands E auf Ag(111)	83
5.4.2 Modellierung des Zustands E auf Au(111)	86
6. Vergleich der Lebensdauern aus 2PPE und PL	89
7. Modellierung des CT-Exzitonen Transfers	91
7.1 Bestandteile der Simulation	91
7.1.1 Strahlender Zerfall	93
7.1.2 Dipol-Dipol Energietransfer	93
7.1.3 Hopping	93
7.2 Signalextraktion	95
7.3 Modelldarstellung und Parametersuche	96
7.4 Monomersignal und direkte Anregung im Metall	99
7.5 Modellergebnisse	102
8. Zusammenfassung	107
A. Anhang	109
A.1 Lebensdauerbestimmung mit Optimus GLA	109
Literaturverzeichnis	113
Curriculum Vitae	127
Danksagung	129

Kapitel 1

Einleitung

Diese Arbeit stellt eine neue Herangehensweise vor, mit der der Energietransport in dünnen Schichten eines organischen Halbleiters und der Einfluss benachbarter Edelmetalloberflächen untersucht wurde. Die Besonderheit dieses Experimentes liegt in der Kombination der spektral- und zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE) mit der Photolumineszenzspektroskopie (PL), durch die viele Vorteile der einzelnen Untersuchungsmethoden vereinigt werden.

Das Ziel des Experiments besteht darin, zeitlich hochaufgelöste Informationen über angeregte Zustände in dünnsten Schichten von einer einzigen Moleküllage bis hin zu Schichtstrukturen zu erhalten, die aufgrund ihrer höheren Dicke einen Übergang zu Eigenschaften eines Volumenkristalls aufzeigen. In dieser Arbeit soll ausschließlich der Gewinn von grundlegenden Informationen an wohldefinierten Modellsystemen angestrebt werden, die es letztendlich ermöglichen sollen, physikalische Gesetzmäßigkeiten im größerem Zusammenhang aufzuzeigen. Dennoch ist das betrachtete System eines organischen Halbleiters, der durch eine Metallelektrode kontaktiert wird auch für praktische Anwendungen von höchstem Interesse.

Obwohl die Entdeckung der Halbleitereigenschaften spezieller organischer Moleküle schon in den sechziger Jahren erfolgte [1], begann die intensive Erforschung organischer Halbleiter erst in den neunziger Jahren mit Entwicklung der ersten funktionierenden organischen Photovoltaik Zellen [2, 3], Leuchtdioden [4] und Feldeffekt-Transistoren [5]. Es zeigte sich, dass mit dieser neuen Materialklasse viele Eigenschaften konventioneller Halbleiterstrukturen, die auf anorganischen Materialien wie Silizium oder Germanium basieren und die Grundlage für die moderne Elektronik bilden, auch mit kohlenstoffhaltigen Molekülen nachgebildet werden konnten.

Daraufhin folgte eine rasante Entwicklung in der Anwendung und der Grundlagenforschung der organischen Elektronik.

In jüngster Zeit war der Fortschritt besonders in der Fertigung organischer Leuchtdioden (engl.: organic light emitting diode, OLED) zu beobachten. Durch den Bau großer Fabriken und die Optimierung der Produktionsprozesse gibt es seit etwa zwei Jahren große OLED Bildschirme auf dem Markt, die abgesehen von erheblichen tech-

nischen Vorteilen nun auch preislich mit herkömmlichen Techniken konkurrieren können. Es finden sich erste OLED Lampen im Einzelhandel und mehrere vor kurzem noch wesentliche Nachteile dieser Technik, wie die begrenzte Lebensdauer der Schichtsysteme, konnten soweit vermindert werden, dass sie in der Praxis kaum noch relevant sind. Viele zukünftige Vorteile der neuen Techniken zeigen sich in Technologydemonstrationen auf Messeveranstaltungen. Ein wesentlicher Vorzug der organischen Elektronik besteht in der flexiblen Struktur der Schichtsysteme, die beispielsweise die Konstruktion von falt- und aufrollbaren Bildschirmen ermöglicht hat. Diese Strukturen finden sich seit dem letzten Jahr (2016) in den ersten Mobiltelefonen in Form von gebogenen, wenn auch noch nicht biegbaren Bildschirmen.

Auch die kostengünstige großflächige Herstellung organischer Elektronik durch Drucktechniken, die für herkömmliche Halbleiter undenkbar wäre, wird intensiv erprobt und zeigt sich in neuartigen Druckmaschinen und Patenten. Hierdurch rückt die Verwirklichung bisheriger Zukunftsfantasien, wie die Beleuchtung mittels schwach lumineszierender Tapeten und die Erzeugung von Elektrizität mittels günstiger organischer Solarzellen in greifbare Nähe.

Trotz der erheblichen Fortschritte in der Anwendung ist das derzeitige fundamentale Verständnis der physikalischen Prozesse in organischen Halbleitern aber keinesfalls mit dem Wissen über anorganische Halbleiter vergleichbar. Insbesondere die Gesetzmäßigkeiten, nach denen der Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen Metall und organischem Halbleiter oder zwischen verschiedenen organischen Molekülen abläuft, sind nur wenig untersucht. Hier zeigen sich im Unterschied zu den besser bekannten Festkörpereigenschaften [6, 7] der jeweiligen Materialien erhebliche Lücken. Da diese Grenzflächen aufgrund der zunehmenden Miniaturisierung in Zukunft immer bedeutender werden, ist deren mikroskopisches Verständnis für die Weiterentwicklung der organischen Elektronik aber essenziell.

Neben der technischen Notwendigkeit, die Grenzflächenphänomene an organischen Halbleitern zu erklären, sind diese Systeme auch für die Betrachtung neuer physikalischer Phänomene sehr interessant, da sich eine Vielzahl von Eigenschaften ergeben, die weder im Volumenmaterial, noch an Grenzflächen anorganischer Halbleiter eine Entsprechung finden. Ein sehr prominentes Beispiel ist hier der Interfacezustand (IS) [8–11], der noch ausführlich diskutiert werden wird 2.4.3.

Um diesen Phänomenen auf die Spur zu kommen, ist es unabdingbar, Modellsysteme zu betrachten, die durch ihre wohlgeordnete Struktur eine Vielzahl von bekannten Parametern besitzen, wodurch sich die unbekannten Eigenschaften soweit vereinfachen und separieren lassen, dass ein reproduzierbarer Zusammenhang erkennbar wird. Das hier verwendete Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) auf hochreinen Ag(111) und Au(111) Oberflächen stellt aufgrund der ausführlich untersuchten Morphologie und Wachstumseigenschaften [12–26] und der bekannten elektronischen Struktur [10, 14, 22, 27–41] ein ideales System für die Untersuchung des Ladungs-

transfers dar. Durch das bekannte Kristallwachstum des PTCDA in sehr glatten homogenen Schichten auf beiden Substraten kann eine praktisch identische Struktur der dickeren Schichten präpariert werden. Die geänderte morphologische Struktur in den ersten beiden Lagen, die stark vom darunterliegenden Edelmetall abhängt, lässt aber ausreichende Unterschiede für einen systematischen Vergleich erwarten. Die elektronische Struktur auf Au(111) wird durch das PTCDA nur schwach modifiziert. Auf Ag(111) findet sich eine erhebliche Veränderung und es entsteht der unbesetzte IS, dessen Einfluss auf den Ladungstransfer der Multilagenschichten noch nicht bekannt ist.

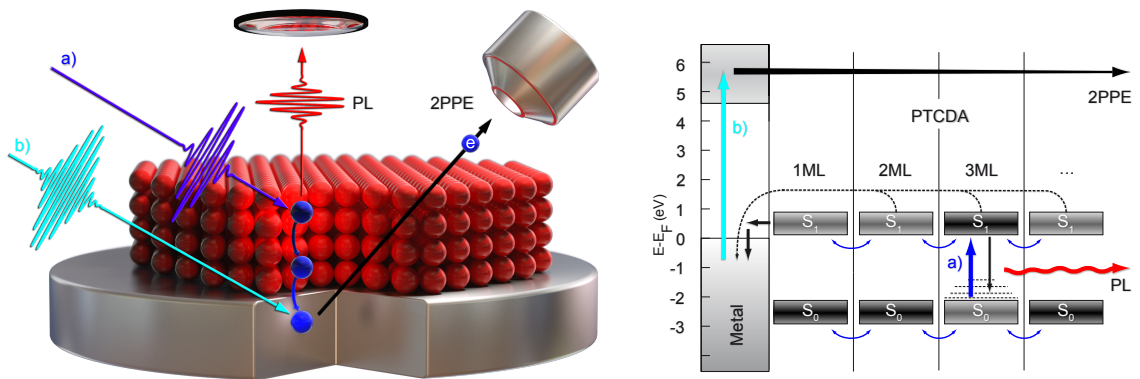


Abb. 1.1: Skizze der experimentellen Idee für die Kombinationsmessung von 2PPE und PL in einer räumlichen Darstellung und als Energieschema.

Die grundlegende Idee des Experimentes basiert auf den Beobachtungen von Dr. Christian Schwalb während seiner Promotionszeit [42] und auf Messungen in der eigenen Diplomarbeit [43]. Sie besteht darin, das System über einen Laserimpuls anzuregen und anschließend den Zerfall der Zustände sowohl über die 2PPE- als auch über die Photolumineszenzantwort nachzuverfolgen.

Durch die optische Anregung entsteht zunächst ein exzitonerischer Zustand im PTCDA. Dieses angeregte Elektron-Loch Paar kann seine Energie entweder über einen strahlenden Zerfall unter Abgabe eines charakteristischen PL Photons abgeben, oder es findet ein Energietransfer zum Metall statt, in dem die Energie nichtstrahlend absorbiert wird. Das Endprodukt dieses Zerfalls äußert sich in einer energetisch breiten Signatur, die im 2PPE Signal sichtbar wird und ermöglicht eine Vermessung des Transfers mit sehr hoher Zeitauflösung im Femtosekundenbereich. Um den Ursprung des Signals den optisch angeregten Zuständen im PTCDA zuordnen zu können, wird der Vergleich mit dem zeitlich weniger gut aufgelösten, aber energetisch aussagekräftigeren PL Signal herangezogen.

Die zusätzliche Information über die räumliche Position der Zustände und damit über deren Bewegungspfad und spezifischen Transfermechanismus wird durch die Vermessung verschieden dicker Schichten des PTCDA und die damit verbundene sys-

tematische Änderung der Zerfälle gewonnen. Das PL Signal ist im Regime der dünnen Schichten proportional zur Summe aller noch im PTCDA verbleibenden Anregungen, die 2PPE liefert aufgrund ihrer Grenzflächenselektivität das Endprodukt des Zerfalls an der Metall-Organik Grenzfläche. Durch den Vergleich beider Signalarten soll unter Zuhilfenahme eines Computermodells ein geschlossenes Bild entstehen, das neue Einblicke in die Ladungsträgerinjektion und Extraktion zwischen PTCDA und den Kontaktmetallen Silber und Gold auf mikroskopischer Ebene ermöglicht.

In Anlehnung an die Fachliteratur wurde der Text in den Abbildungen stets in englischer Sprache verfasst. Als Dezimaltrennzeichen wird ein Punkt verwendet.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie

Die Grundlage für eine der beiden zentralen Untersuchungsmethoden, für die Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE), findet sich bereits in den sehr alten, aber noch immer relevanten Veröffentlichung von Hertz 1887 [44] und Hallwachs 1888 [45], in denen der Photoeffekt erstmals beobachtet wurde.

Wird Licht von einem Elektron an einer Oberfläche absorbiert, deren Austrittsarbeit Φ geringer als die Photonenenergie $\hbar\nu$ ist, so erhöht sich dessen Energie auf einen Wert oberhalb des energetischen Vakuumniveaus und es besteht die Möglichkeit, dass das absorbierende Elektron zur Oberfläche propagiert und diese verlässt [46]. Die Geschwindigkeit dieses ungebremsten Elektrons, die sich auch als kinetische Energie (E_{kin}) ausdrücken lässt, ist ein Maß für die Energie des Zustandes (E) zum Absorptionszeitpunkt.

$$E = E_{\text{kin}} - \hbar\nu + \Phi \quad (2.1)$$

In Bild 2.2 a) ist dieser Prozess im Energieschema grob skizziert. Die Zahl der so emittierten Elektronen ist neben der Lichtintensität von der Zustandsdichte des Anfangs- und Endzustands und dem Matrixelement des optischen Übergangs beeinflusst [47, 48].

Abhängig von der Energie der anregenden Photonen wird das Verfahren als Photoelektronenspektroskopie (PES), Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) oder Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bezeichnet. Die Photonenenergie ist dabei maßgeblich für die Untersuchungstiefe im Material, da die Ausdringtiefe der angeregten Elektronen direkt von deren Reabsorption und damit der mittleren freien Weglänge abhängt, die gewöhnlich gemäß der „Universellen Kurve“ von der kinetischen Energie im Material abhängt [49]. Im Falle der UPS ist diese Tiefe mit Werten von wenigen Nanometern so gering, dass diese Untersuchungsmethode oberflächensensitive Daten liefern, die auf wenige Atomlagen beschränkt ist.

Da bei der Anregung über das Photon kein nennenswerter Impuls übertragen wird, bleibt der Parallelimpuls der Photoelektronen an Oberflächen mit Translationsinvarianz erhalten.

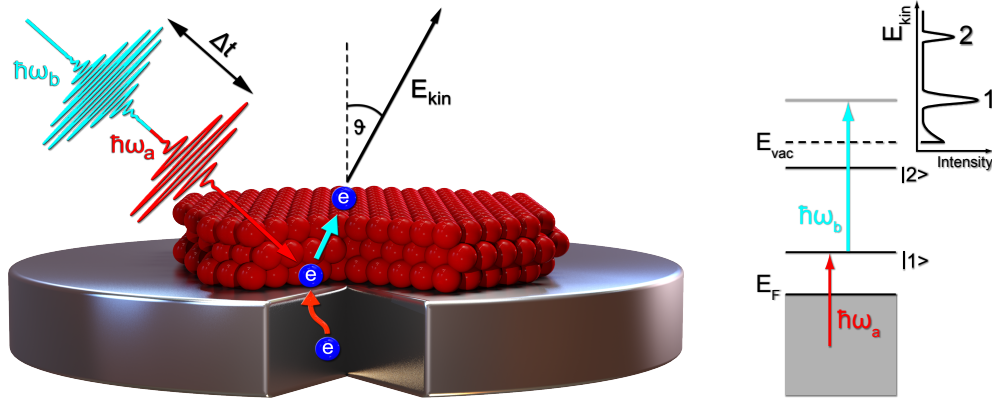


Abb. 2.1: Illustration der 2PPE für einen unbesetzten Zustand zwischen Metall und organischem Halbleiter. Der Pumpuls mit Energie $\hbar\omega_a$ unterhalb der Austrittsarbeit des Systems regt den Zustand $|1\rangle$ an, der oberhalb der Fermienergie E_F des Systems liegt. Bei Einstrahlung des zweiten Lasers nach der Zeit Δt mit Energie $\hbar\omega_b$ besteht die Möglichkeit, diesen Zustand energetisch über das Vakuumniveau E_{vac} hinaus anzuheben. Die anschließende Detektion der kinetischen Energie und des Emissionswinkels des Elektrons geben Aufschluss über die Bindungsenergie und den Parallelimpuls.

Daher kann durch Analyse des Emissionswinkels der Parallelimpuls rekonstruiert werden, wodurch sich die Oberflächenbandstruktur direkt vermessen lässt.

$$k_{\parallel} = |k| \cdot \sin \Theta = \sqrt{\frac{2m_e E_{\text{kin}}}{\hbar^2}} \cdot \sin \Theta \quad (2.2)$$

Hier ist Θ der Emissionswinkel zur Oberflächennormale und m_e die Elektronenmasse.

Unbesetzte Zustände lassen sich mit dem umgekehrten Prozess der inversen Photoemissionsspektroskopie (IPES) bestimmen, bei der beschleunigte Elektronen auf die Probe gelenkt werden. Die durch Wechselwirkung mit der Probe entstehende Strahlungsemission beinhaltet unter anderem Informationen über die Energieposition der unbesetzten Zustände. Die Nachteile dieser Messmethode liegen allerdings in der geringen Signalintensität und vergleichsweise geringen Energieauflösung [50, 51].

Eine Methode, die sowohl sämtliche Vorzüge der PES im optischen Frequenzbereich bietet, als auch die Möglichkeit beinhaltet, unbesetzte Zustände direkt zu vermessen, ist die Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE) [52–55]. Die Erweiterung im Vergleich zur PES besteht darin, dass die im Gleichgewicht unbesetzten Zustände zuvor durch ein zusätzliches Photon, das Pump-Photon, angeregt werden. Dieses besitzt typischerweise eine Energie unterhalb der Austrittsarbeit des untersuchten Systems. Wechselwirkt anschließend das sogenannte Probe-Photon mit diesem angeregten Zustand, so besteht die Möglichkeit der Photoemission.

Praktisch etabliert hat sich diese Methode durch die Entwicklung gepulster La-

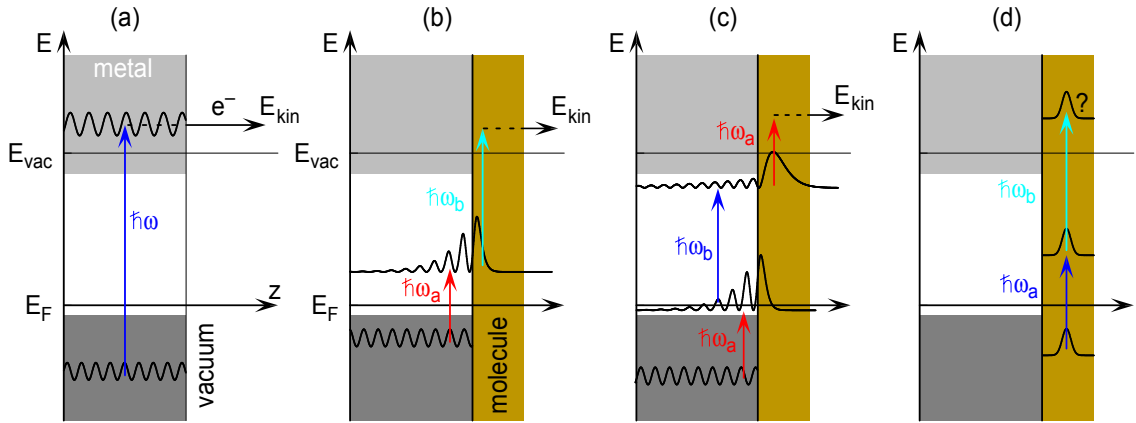


Abb. 2.2: Schemata des Photoeffektes a) und der 2PPE an der metallorganischen Grenzfläche b)-d) mit unterschiedlichen Zuständen nach [56]. a) PES aus dem Metallvolumen. Es erfolgt eine Anregung aus den besetzten Volumenbändern, das Elektron propagiert zur Oberfläche und emittiert mit charakteristischer Energie. b) Es findet eine Anregung aus dem Kontinuum des Metalls in einen Grenzflächenzustand statt. Nach Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls erfolgt die Emission durch die organische Grenzschicht. c) Resonante 2PPE über einen weiteren Zwischenzustand. d) 2PPE innerhalb der Molekülschicht.

sersysteme, die durch kurze Pulsdauern und dadurch hohe Photonendichten die Erzeugung von signifikanten Besetzungsdichten ermöglichten. Die gezielte Verzögerung zweier räumlich überlappender Laserpulse ermöglicht dabei die Untersuchung der Dynamik unbesetzter Zustände mit hoher Zeitauflösung.

Die 2PPE an der Metall-Organik Grenzfläche ist in Bild 2.2 b)-d) dargestellt. Für eine Emission wird zunächst ein Anfangszustand benötigt, der aus den besetzten Volumenbändern des Metalles, besetzten Oberflächenzuständen oder aus besetzten Zuständen des Moleküls stammen kann. Aus diesem muss unter Einfluss eines Photons mit geeigneter Energie der Übergang in den zu untersuchenden Zwischenzustand erfolgen. Damit dieser anschließend durch den Probe-Puls emittiert werden kann, ist zusätzlich ein freier Endzustand oberhalb des Vakuumniveaus mit passendem Impuls erforderlich. In der Bandstruktur des Metallvolumens und der Molekülkristalle ist ein solcher Zustand oftmals nicht vorhanden. Es kommt daher vor, dass ein Zustand innerhalb des Volumens zwar effektiv populierte, aber in Ermangelung eines geeigneten Endzustands anschließend nicht emittiert werden kann. An der Oberfläche, an der die senkrechte Impulskomponente keine Erhaltungsgröße darstellt, findet sich auf den in dieser Arbeit untersuchten Metallen ein Kontinuum an Zuständen in der projizierten Valenzbandstruktur oberhalb des Vakuumniveaus. Im Vakuum selbst liegt ein solches Kontinuum in Form von freien Elektronenwellen vor. Allein aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Struktur der Endzustände zwischen der Oberfläche und dem Volumen kommt es daher in vielen Systemen zu einer Grenzflächenselektivität der 2PPE.

Da 2PPE Elektronen, die mit Licht im optischen Frequenzbereich emittiert werden, kinetische Energien im Bereich zwischen 0 eV und 6 eV aufweisen, findet sich im Vergleich zur UPS ein vergrößerter Tiefenbereich für den Signalursprung gemäß der oben erwähnten „Universellen Kurve“. Dadurch ist es einerseits möglich, eine begrenzte Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen, es lassen sich aber zusätzlich Grenzflächen betrachten, die von einer dünnen Deckschicht verborgen sind. Signal aus solch einer „vergrabenen Grenzfläche“ konnten beispielsweise in einer Untersuchung der Bildpotentialzustände der Cu(100) Oberfläche unter einem 200 Å dicken Argonfilm nachgewiesen werden [57].

Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden zusätzlich zum energetischen Abstand und Impuls von der Grundzustandsdichte, den Übergangsmatrixelementen und Endzustandsdichten stark beeinflusst [48, 58]. Dies ist unter anderem für die Emission an der Organik-Vakuum Grenzfläche entscheidend, so dass die Emission teils nur für hohe Energien oder große Winkel zur Oberflächennormale möglich ist [59].

Eine Besetzung des Zwischenzustandes kann neben der direkten optischen Anregung zusätzlich durch eine indirekte Anregung aus gestreuten höherenergetischen Zuständen oder durch Energietransfer eines räumlich getrennten Zustands erfolgen. Auch sind resonante Emissionen über einen weiteren Zwischenzustand unter Mitwirkung eines dritten Photons möglich, wie sie später beim Au(111) auftreten werden.

2.2 Angeregte Zustände in organischen Halbleitern und Photolumineszenz

Für die Beschreibung angeregter Zustände in organischen Kristallen und organischen Halbleitern hat sich eine Nomenklatur entwickelt, die sich aus zwei Betrachtungsweisen entwickelte. Zum einen werden Begriffe aus dem sehr ausführlich untersuchten Gebiet der anorganischen Halbleiter verwendet, wobei die angeregten Zustände als Sonderfall einer Bandstruktur betrachtet und falls möglich auch so benannt werden. Zum anderen findet sich viel Literatur, die sich dem Thema vor dem Hintergrund der Untersuchung von Einzelmolekülen widmet. Auch diese Betrachtungsweise kann legitim sein, da die intramolekularen Wechselwirkungen, die zumeist auf Van-der-Waals Kräften beruhen, im Vergleich zur intermolekularen Bindung oft nur schwach ausgeprägt sind. Dadurch werden die elektronische Eigenschaften der Einzelmoleküle in vielen Systemen lediglich modifiziert, sie verändern sich grundlegend aber nicht. Die Überschneidung der Begrifflichkeiten aus beiden Betrachtungsweisen kann allerdings zu Missverständnissen führen, da einige Benennungen in den Einzelmoleküle für merklich veränderte Zustände ungeändert beibehalten werden und die präzise definierten Begriffe der anorganischen Halbleiter auf weniger genau charakterisierte Zustände ausgeweitet werden. Im Folgenden findet ausgehend von der Anregung der Einzelmoleküle eine Beschreibung der Grundlagen der Photolumineszenz statt. Anschließend werden

wesentliche Besonderheiten der Anregung im Volumenkristall aufgezeigt, wobei auf problematische Benennungen explizit hingewiesen werden soll.

2.2.1 Anregungen von Einzelmolekülen

Im isolierten Molekül erfolgt die optische Anregung aus dem zumeist elektrisch neutralen Grundzustand mit Gesamtspin null, indem ein Elektron unter Mitwirkung eines externen Photons aus dem „höchsten besetzten Molekülorbitals“ (engl.: Highest occupied molecular orbital, HOMO) in den „niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals“ (engl.: Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) angehoben wird. Der Zerfall zurück in den Grundzustand findet beim unbeeinflussten Molekül unter Abgabe eines Photons typischerweise innerhalb von Nanosekunden bis hin zu Mikrosekunden statt. Dieser strahlende Zerfall wird als Fluoreszenz bezeichnet, der Gesamtspin ändert sich dabei nicht.

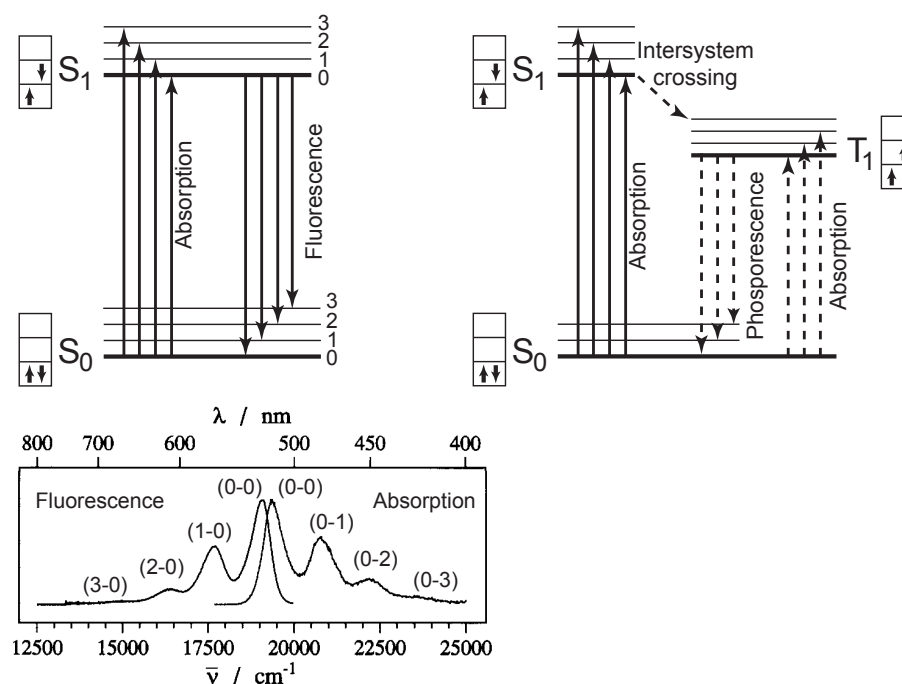


Abb. 2.3: Anregungsschema eines Einzelmoleküls für die Zustände S_0 und S_1 , die dem HOMO-LUMO Übergang entsprechen. Links ist der Fall der Fluoreszenz dargestellt, auf der rechten Seite die Erweiterung der Phosphoreszenz. Darunter findet sich das Absorptions- und Emissionsspektrum von PTCDA, gelöst in Methylenchlorid (DMSO) aus [60].

Die beteiligten Zustände werden aufgrund ihres antiparallelen Spins als Singlet bezeichnet, die genauere Benennung erfolgt aufgrund der Ordnung des Zustands entsprechend des Energieabstandes zum Grundzustand S_0 als S_1 , S_2 ... Eine zusätzliche Unterteilung wird dabei aufgrund der möglichen Übergänge zwischen verschiedenen

vibronischen Unterzuständen zu $S_1(0)$, $S_1(1)$... vorgenommen. Da alle höheren angeregten Zustände als S_1 aufgrund nichtstrahlender interner Konversion mit einer Lebensdauer von ps zerfallen und dabei ihre Energie direkt an das umgebende Kristallgitter abgeben, werden in der optischen Spektroskopie zumeist nur Übergänge zwischen S_0 und S_1 erörtert [61].

Bei Molekülen mit starker Spin-Bahn-Kopplung besteht zusätzlich die Möglichkeit, dass ein Umklapp des Elektronenspins stattfindet und der Zustand S_1 in einen Tripletzzustand T_1 übergeht, der energetisch unterhalb von S_1 liegt. Der Übergang nennt sich „intersystem crossing“, die Lebensdauer dieses neuen quasistabilen Zustandes ist im Allgemeinen wesentlich länger und der strahlende Übergang T_1 - S_0 , der aufgrund des benötigten Spinflips sehr unwahrscheinlich ist, wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Im folgenden Experiment tritt zwar keine nennenswerte Phosphoreszenz auf, es wird bei der Emission des Photons aber stets zusammenfassend von Photolumineszenz (PL) gesprochen werden, was sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz einschließt.

Da die Übergänge zwischen den vibronischen Zuständen in S_0 und S_1 meist eine ähnliche Verteilung aufweisen, ergibt sich in erster Näherung oft eine spiegelsymmetrische Form der Absorption und Emission entlang der Energieachse [62]. Die Emission ist dabei allerdings aufgrund des Stokes-Shifts leicht rotverschoben und die Intensität kann entsprechend der Franck-Condon Faktoren der einzelnen Übergänge variieren [62]. Das PTCDA Molekül zeigt ein sehr symmetrisches Verhalten, das in Abbildung 2.3 für eine gering konzentrierte Lösung von PTCDA in Methylenchlorid für die Übergänge zwischen S_1 und S_0 gezeigt ist.

2.2.2 Exzitonische Zustände

Für den Molekulkristall ergeben sich eine Reihe von systematischen Änderungen gegenüber der Molekülzustände, die sich deutlich auf das Spektrum auswirken. Zum einen sind die Energiepositionen durch die Wechselwirkung der benachbarten Moleküle gewöhnlich zu niedrigeren Energien hin verschoben. Die Auswahlregeln für die Übergangswahrscheinlichkeiten ändern sich aufgrund der geänderten Energiepositionen. Auch kann es zu einer Aufspaltung der Emissionsbanden kommen, sofern mindestens zwei unterschiedlich orientierte Moleküle pro Einheitszelle vorhanden sind (Davydov-Aufspaltung) [63].

Der entscheidende Unterschied im Volumen besteht allerdings darin, dass die Möglichkeit einer kollektiven Anregung vorhanden ist, da durch die optische Anregung eines Elektrons im Gitter eine wohldefinierte Polarisation der umgebenden Moleküle stattfinden kann. Diese kollektive Anregung im Molekulkristall trägt den von anorganischen Halbleitern übernommenen Namen Exziton und ist ein Quasiteilchen, für das nicht notwendigerweise eine Entsprechung im Einzelmolekül vorliegen muss [6, 7, 64]. Aufgrund der wohlgeordneten Struktur des Kristallgitters ergeben sich idealerweise

scharfe Energiepositionen für die Anregung dieses Elektron-Loch Paares, das im Kristall eine Bandstruktur ausbilden kann. Für die energetischen Positionen der Exzitonen wird oft die Nomenklatur der angeregten Zustände des Einzelmoleküls beibehalten. Die energetische Breite ist aber im realen Kristall wesentlich unschärfer und wird stark von der Temperatur beeinflusst. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass die Exzitonen an Gitterdefekten durch die dort geänderte elektronische Struktur nochmals zusätzlich modifiziert werden. Die Bildung von Exzitonen mit parallelem Spin ist ebenso möglich. Diese werden als Triplet-Exziton bezeichnet.

Für die energetisch kleinste mögliche Anregung eines Exzitons wird oftmals ebenso der Terminus HOMO-LUMO Übergang gebraucht. Da der Energieabstand im Molekülkristall im Vergleich zum Einzelmolekül im Allgemeinen vermindert ist, ist diese Bezeichnung der Wortbedeutung nach sicherlich korrekt. Leider wird die Anregung im Volumenkristall aber nicht immer deutlich vom HOMO-LUMO Übergang des entsprechenden Einzelmoleküls abgegrenzt. In der vorliegenden Arbeit wird es daher vermieden, von einem HOMO-LUMO Übergang innerhalb der organischen Schichten zu sprechen, da sich die Anregung im Molekülkristall deutlich von der Anregung des Einzelmoleküls unterscheiden kann, auf die sich der Name HOMO und LUMO in zahlreichen theoretischen Rechnungen und in Messungen der gasförmigen oder in Flüssigkeiten gelösten Moleküle beziehen.

Die Arbeit, die zur Separation der positiven und negativen Ladung des Exzitons nötig ist, wird als Bindungsenergie bezeichnet. Sie hängt stark von der Ausdehnung des Exzitons ab, die durch die Molekülstruktur und die Dielektrizitätskonstante beeinflusst wird.

Es findet eine Einteilung der organischen Exzitonen aufgrund ihrer Delokalisation in drei Klassen statt, die von den Exzitonen der anorganischen Halbleiter übernommen wurde.

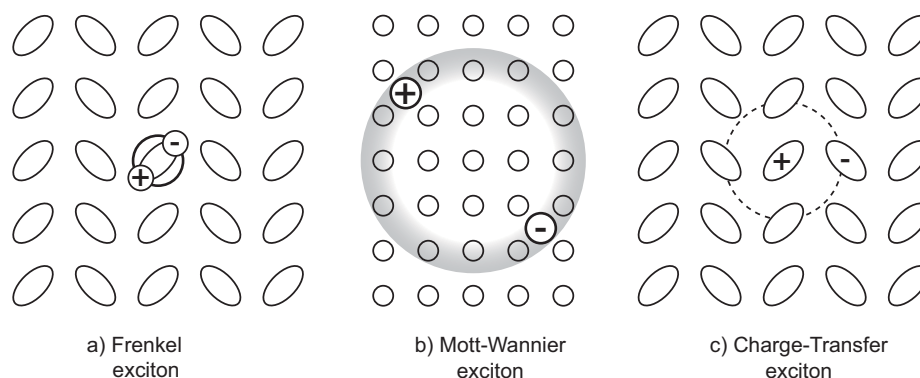


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der gebräuchlichen Exzitonen im organischen Kristall nach [6].

Das Frenkel Exziton bezeichnet eine Anregung, die sich auf eine minimale Ausdehnung beschränkt und eine entsprechend hohe Bindungsenergie zwischen 0.1 eV und 1 eV besitzt. Dieses Exziton entspricht zumeist der Anregung eines einzelnen Moleküls, das durch die umgebenden Schichten lediglich modifiziert wird. Für einen solchen Zustand findet sich auch die Bezeichnung Monomer, die die Zugehörigkeit zu einem einzelnen Molekül noch deutlicher aufzeigt. Die Anregung dieses Exzitontyps entspräche am ehesten dem HOMO-LUMO Übergang des entsprechenden Einzelmoleküls, ist aber energetisch meist stark verändert.

Das Mott-Wannier Exziton beschreibt im Gegensatz dazu den Grenzfall eines weit ausgedehnten Exzitons und wird über ein modifiziertes Modell des Wasserstoffatoms beschrieben [65]. In der Organik ist damit ein Exziton mit geringer Bindungsenergie im Bereich von wenigen meV gemeint, das über etliche Gitterkonstanten ausgedehnt ist. Tatsächlich ist diese Spezies aber eher in anorganischen Halbleitern anzutreffen und spielt in der folgenden Arbeit keine Rolle.

Die letzte Klasse der Exzitonen ist in der Organik am wenigsten präzise definiert, trägt den Namen „Ladungstransfer Exziton“ (engl.: Charge Transfer exciton, CT-Exziton) und ist ein Zwischenzustand zwischen Mott-Wannier und Frenkel Exziton. Der Name wird im Umfeld der anorganischen Halbleiter normalerweise für ein Exziton gebraucht, das sich zwischen zwei unterschiedlichen Materialien (Donor-Akzeptor) ausbildet und dadurch mit beiden Spezies an der Grenzfläche wechselwirkt. In der Organik wird das CT-Exziton sowohl für ein Exziton an einer Grenzfläche, als auch für ein Exziton gebraucht, das sich über mindestens zwei Moleküle erstreckt und die Möglichkeit der Bewegung von Elektron und Loch zwischen den Molekülen ermöglicht [6]. Die Grenzen zwischen den drei Exzitonarten sind in der Organik fließend, was teilweise zu unterschiedlichen Benennungen des gleichen Zustandes in der Literatur führt. [20, 66, 67]

Ein Sonderfall der kollektiven Anregung, die im PTCDA System auftreten kann [20, 68], ist schließlich das Excimer, dessen Name sich als Kurzform vom „excited dimer“ ableitet. Dieses Quasiteilchen, das auf zwei Moleküle lokalisiert ist, ergibt sich, wenn ein Elektronenaustausch zwischen einem angeregten Monomer und einem benachbarten Molekül im Grundzustand erfolgt und dadurch eine Bindung entsteht. Durch die Bindung wird die Energie des Teilchens im Vergleich zum Monomer deutlich abgesenkt. Durch diese abgesenkte Energie wirkt sich die Temperatur der umgebenden Moleküle stärker auf die vibronischen Unterzustände des angeregten Excimers aus, so dass die Identifikation dieser Zustände in der Photolumineszenz meist über die charakteristisch wachsende Photonenenergie (engl.: blueshift) und damit einhergehende energetische Verbreiterung der Emission bei steigender Temperatur erfolgt.

2.3 Energietransport in organischen Molekülen nahe einer Metalloberfläche

Neben dem strahlenden Zerfall durch Relaxation in den Grundzustand oder in die vibronisch angeregten Zwischenzustände gibt es eine Reihe von nicht strahlenden Zerfallsprozessen, durch die die Lebensdauer der angeregten Zustände in organischen Kristallen und damit die Intensität des Photolumineszenzsignals verändert werden kann. Der nichtstrahlende Zerfall wird als Photolumineszenzlöschung (engl.: photoluminescence quenching) oder kurz Quenching bezeichnet. Im Volumenkristall tritt Quenching durch die Lokalisierung der Exzitonen an Defekten, die Umwandlung der Exzitonen in niederenergetischere Zustände wie das Excimer, oder die Lumineszenzlöschung durch eine andere Molekülspezies auf.

In der Nachbarschaft von Metallen ist zusätzlich ein signifikanter Abfall der Photolumineszenzintensität zu beobachten [69]. Für dieses spezielle Quenching, das sowohl die Lebensdauer, als auch die Intensität stark beeinflusst, ist der Transfer der Exzitonen zum Metall verantwortlich, in dem letztendlich ein sehr effektiver nichtstrahlender Zerfall stattfindet.

Die Prozesse, die für das Lumineszenzquenching verantwortlich sind, werden seit den ersten Betrachtungen zum Ende der sechziger Jahre [70, 71] stetig untersucht. Es wird zwischen dem Hoppingtransport und einem direkten Energietransport durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung unterschieden.

2.3.1 Hoppingtransport

Ein Energietransfer ist über die Bewegung der Exzitonen, insbesondere über das CT-Exziton innerhalb des Kristalls möglich, was als Hüpfen (engl.: Hopping) bezeichnet wird. Der Name resultiert aus dem schrittweisen Bewegungsmuster der Ladungen, das an einzelne Sprünge erinnern kann. Das Hopping kann als Übertrag der Anregung von einem Molekül an ein benachbartes verstanden werden, was gleichbedeutend mit einer Änderung des Schwerpunktes des Exzitons wäre. Der Energieübertrag findet dabei im Wesentlichen durch den resonanten Försterenergietransfer [72] statt, der über Dipol-Dipol Wechselwirkung erfolgt. Da das Dipolfeld mit der dritten Potenz der Entfernung abnimmt, skaliert der Förstertransfer, bei dem zwei um die Entfernung d voneinander entfernte Dipole beteiligt sind, mit d^{-6} , wodurch die räumliche Wirkung auf wenige Nanometer begrenzt wird [73, 74].

Eine weitere Möglichkeit für das Hopping stellt der Dexter Energietransfer bereit, bei dem der Energieübertrag durch den direkten Transfer eines Elektrons auf ein benachbartes Molekül erfolgt. Dieser wird wahrscheinlicher, sofern die Wellenfunktionen der Elektronen der benachbarten Moleküle näher beieinander liegen. Der Vollständigkeit halber sei hier erwähnt, dass durch den Dexter Transfer auch der Ladungstransfer

zwischen Triplet Zuständen ermöglicht wird. Eine Unterscheidung zwischen Dexter- und Försterhopping wird im Experiment nicht erfolgen.

Die grundlegende mathematische Beschreibung der Ausbreitung der Exzitonen mittels Hopping erfolgt über die Diffusionsgleichung [75, 76], wobei N die Exzitonenkonzentration, D die Diffusionskonstante und τ die Lebensdauer des Zustandes ist.

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\Delta N - \frac{N}{\tau} \quad (2.3)$$

Die Lösung dieser Gleichung wird im Kapitel der Modellierung des Ladungstransfers 7.1.3 - bezogen auf das untersuchte System - genauer angesprochen werden. Da der Energieübertrag zwischen den Exzitonen bevorzugt zu Zuständen geringerer Energie erfolgt, findet im Laufe der Diffusion eine leichte Verminderung der Exzitonenenergie im Rahmen der oben angesprochenen energetischen Breite der Exzitonen und gleichzeitig eine Verlangsamung der Diffusion im Laufe der Zeit statt [64]. Auch ist die Diffusionskonstante im organischen Kristall von der Temperatur abhängig, da die Diffusion zu geringfügig höher liegenden Exzitonen nur unter Beteiligung einer thermischen Anregung, dem thermisch induzierten Hopping, erfolgen kann [64].

Durch das Hopping ergibt sich insgesamt eine Verteilung der Exzitonen innerhalb der Moleküle durch Diffusion, die zu einem Transfer eines Teils der Exzitonen in Richtung des Metalls führt. In direkter Nachbarschaft zur Metallschicht besteht die Möglichkeit eines direkten Zerfalls durch Elektron-Loch-Paar Anregung, wodurch das Hopping zum nichtstrahlenden Quenching der Exzitonen beiträgt.

2.3.2 Direkter Energietransport

Der zweite Transportprozess beschreibt den Transfer, der sich durch die direkte Wechselwirkung der Exzitonen mit dem Metall über größere Entfernungen ergibt. Die treibende Kraft ist hier ebenfalls die Dipol-Dipol Wechselwirkung, die auch als Förster Transfer bezeichnet werden könnte. Im Unterschied zum Hopping zwischen den mikroskopisch kleinen, quasi punktförmigen Exzitonen, bewirkt das Metall aufgrund seiner mehrdimensionalen makroskopischen Ausdehnung eine andere Abstandsabhängigkeit. Dieser Transferkanal wird im Folgenden als Dipol-Dipol Transfer bezeichnet.

Es finden sich zahlreiche Messungen, in denen dieser direkte Transfer über die Änderung der Intensitäten der PL Emission, oder direkt in zeitaufgelösten PL Messungen für diverse Modellsysteme betrachtet wurde. Die meisten Messungen wurden dabei unter Zuhilfenahme einer optisch inaktiven Trennschicht zwischen Molekül und Metall durchgeführt, um die Abstandsabhängigkeiten direkt vermessen zu können. [77–83].

Experimente mit mikroskopisch wohldefinierten Schichtsystemen, die direkt auf Metallen absorbiert wurden, sind seltener zu finden [84, 85].

Zusammen mit den ersten Experimenten entwickelte sich zunächst die CPS Theorie, die nach den Autoren der ersten theoretischen Erörterung zum Thema, Chance, Prock und Silbey [86, 87] benannt wurde und mittlerweile auch einfach mit „classical theory“ bezeichnet wird.

Kurzgefasst stellt die Anregung im organischen Kristall in diesem Modell einen Dipol dar, der in einem räumlichen Winkel zum Metall oszilliert. Durch Ladungsverschiebung im Metall bildet sich ein entsprechender Bilddipol, der bestrebt ist, der Oszillation zu folgen. Besteht für die Dipolfrequenz (ω) eine Kopplung an die elektronische Struktur des Metalls, so kann ein Energieübertrag gemäß des Förstertransfers erfolgen. Durch die Integration aller möglichen Dipole im Metallvolumen ergibt sich eine Reduktion der Abstandsabhängigkeit um drei Dimensionen, so dass sich die Effektivität des Energieübertrags $\propto 1/d^3$ skaliert. Diese Näherung ist in einem Abstand zwischen ca. 50 Å und 500 Å gültig. Im weiter entfernten Bereich kommt es zu einer Oszillation der Lebensdauern durch Interferenz des reflektierten Feldes mit dem Organikdipol [69], die für die vorliegenden Experimente aufgrund der größeren Abstände allerdings nicht von Interesse ist.

Eine detaillierte Erörterung der Impulserhaltung ist in diesem Modell zunächst nicht enthalten. Für Gold und Kupfer fand sich im mittleren Abstandsbereich eine recht gute Übereinstimmung dieser Voraussage für mehrere Moleküle. Die Ergebnisse des CPS Modells hängen allerdings sehr empfindlich von den Materialkonstanten der Metalle ab, wobei insbesondere kleine Unterschiede der Dielektrizitätskonstante die Effektivität des Ladungstransfers stark beeinflussen.

$$\frac{1}{\tau} \propto \frac{\mu^2}{4\hbar d^3} \text{Im}\left(\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1}\right) \quad (2.4)$$

Dabei ist μ das Übergangsmatrixelement des Dipols, ϵ die komplexwertige Dielektrizitätszahl des Metalls und ω die Dipolfrequenz [69].

In den folgenden Jahren wurde die CPS Theorie verfeinert und es wurde insbesondere die Betrachtung der Impulserhaltung detaillierter in die Rechnungen einbezogen [79, 88–90]. Die erweiterte Theorie wird als „surface damping theory“ bezeichnet. Damit der Energieübertrag ins Volumen bei geringen Abständen effektiv stattfinden kann, muss die mittlere freie Weglänge des Elektrons mit der Energie der Bilddipolfrequenz gering sein. Im Metallkristall wird sie durch Interbandübergänge, Elektron-Phonon Wechselwirkung oder Streuung an Defekten bestimmt.

Im Falle einer größeren mittleren freien Weglänge, wie sie bei gängigen optischen Frequenzen beispielsweise im Silber > 100 Å vorliegt, wird der Transfer ins Metallvolumen ineffektiv. Insbesondere für geringe Abstände wird daher ein anderer Transferkanal wichtiger.

Ein effektiver Impulsübertrag und damit die Abgabe der Energie kann nämlich auch an der Oberfläche stattfinden. Die Möglichkeit zur Impulsübertragung wird dabei von der Translationsinvarianz der Oberfläche bereitgestellt. Aus diesem Grunde ist in diesem Prozess auch die Orientierung des Dipols entscheidend. Er koppelt nur an senkrecht zur Oberfläche schwingende Dipolkomponenten.

Die Transferrate skaliert dann $\propto 1/d^4$, was sich recht anschaulich über die zweidimensionale Integration über die Dipole der Oberfläche verstehen lässt. Die Theoretischen Rechnungen basieren auf einem „Jellium Modell“, bei dem das Potential an der Oberfläche als statisch genähert wurde. Betrachtet wird dabei ein Molekül im Abstand $d \geq 10$ Å. Für diesen Transfer ergibt sich mit $\omega \ll \omega_p$ die Gleichung:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\mu_{\parallel}^2/2 + \mu_{\perp}^2}{4d^3\hbar} 6\xi(r_s) \frac{1}{k_F d} \frac{\omega}{\omega_p} \quad (2.5)$$

$\xi(r_s)$ hängt von der Elektronengasdichte ab, ω_p ist die Plasmonfrequenz und μ sind die Übergangsmatrixelemente für die parallel und senkrecht zur Oberfläche schwingenden Dipolkomponenten [79].

Ob der Transfer zum Volumen gemäß CPS, oder zur Oberfläche gemäß der „surface damping theory“ dominiert, hängt damit vom Abstand der Moleküle und den Materialparametern des Metalles ab. Insbesondere ist dabei entscheidend, bei welcher Energie die Plasmonfrequenzen liegen, ob Interbandübergänge angeregt werden können und wie der Dipol des Moleküls ausgerichtet ist.

Für die Ag(111) Oberfläche findet sich erfreulicherweise eine mit unserem Experiment vergleichbare PL Messung von Diazethylschichten mit einem zum PTCDA ähnlichen Dipolmoment, die vom Metall mittels einer isolierenden Fettsäureschicht variierender Dicke getrennt wurden [77, 81]. Im Dickenbereich von 10 Å bis ca. 100 Å konnte der Transfer zur Oberfläche als dominierend nachgewiesen und die Rate des isolierten Dipol-Dipol Transfers bestimmt werden.

Weit weniger aussagekräftig ist die Datenlage zum Energietransfer nahe der Au(111) Oberfläche. Es finden sich zwar Veröffentlichungen, in denen der Transfer mittels Photolumineszenz [91] und „Second Harmonic Generation“ (SHG) [92] beobachtet wurde. Die hier gefundene Abstandsabhängigkeit der Lebensdauer $\tau \propto d^3$ ist aber aufgrund der Datenlage und Dipolfrequenzen nicht zwingend mit den in dieser Arbeit folgenden Experimenten vergleichbar.

In der „surface damping theory“ findet sich auch eine theoretische Erörterung für den Fall sehr nahe am Metall befindlicher Moleküle (< 10 Å) [79], für die aber die geänderte elektronische Struktur durch die Bindung des Moleküls nicht berücksichtigt wird, so dass davon auszugehen ist, dass sie für Moleküle mit direktem Kontakt mit dem Metall nicht anwendbar ist.

2.4 Modellsysteme

Da die systematische Kombination von 2PPE und PL eine neue Herangehensweise zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik darstellt, ist es hilfreich Systeme zu betrachten, deren Struktur und elektronische Eigenschaften bereits gut charakterisiert sind. Für die schichtdickenabhängigen Betrachtungen ist zusätzlich ein reproduzierbares Wachstum der organischen Lagen in geschlossenen Schichten unabdingbar.

Als Modellsysteme wurden PTCDA auf Ag(111) und PTCDA auf Au(111) ausgewählt, die sich im Wachstum und in der Struktur der dickeren PTCDA Lagen weitestgehend gleichen, sich aber in den dünneren Schichten so stark unterscheiden, dass ein deutlicher Einfluss des Substrates auf den Energietransfer zu erwarten ist.

2.4.1 Die Ag(111) und Au(111) Metallsubstrate

Ag(111) bezeichnet die Oberfläche, die beim Schnitt eines Silbereinkristalls in Richtung der Miller Indizes (111) entsteht. Durch die kubisch flächenzentrierte Struktur (engl.: face centered cubic, fcc) mit Gitterkonstante $a_{\text{Ag,Bulk}} = 4.0862 \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur [93] kommt es zu einer hexagonalen Struktur auf der Oberfläche, die weder eine deutliche Oberflächenrekonstruktion, noch Relaxation aufweist [94]. Die elektronische Struktur ergibt sich durch Projektion der theoretisch sehr gut verstandenen Volumenbänder [95–97] entlang der $\bar{\Gamma}L$ -Richtung der Brillouin-Zone, die in Bild 2.5 in der mittleren kleinen Grafik nach [98] dargestellt ist. Die sp-Bänder des Volumen kristalls liegen nahe der Vakuumkante (E_{Vac}) und der Fermienergie (E_{F}), die schwach dispergierenden Ag-d-Bänder sind in dieser Abbildung nicht gezeigt und liegen deutlich tiefer im Energiebereich zwischen 3.8 eV und 8 eV unter E_{F} [21, 99]. Durch den Symmetriebruch an der Oberfläche bildet sich der teilweise besetzte Shockley Oberflächenzustand aus [100, 101], der am Γ -Punkt bei der Temperatur von 30 K eine Bindungsenergie von 63 meV unterhalb des Fermi-niveaus besitzt [102], die sich mit zunehmender Temperatur leicht erhöht [103]. Für die in dieser Arbeit zumeist verwendeten Messstemperaturen von 90 K ergibt sich eine Energieposition von ca. 59 meV. Die effektive Masse beträgt $m_{\text{eff}} = 0.397 m_{\text{e}}$ [102]. Der Bildpotentialzustand mit Bezeichnung n=1 liegt am Γ -Punkt 0.756 eV unterhalb des Vakuumniveaus, die Bildpotentialresonanz n=2 bei 0.21 eV [104]. Eigene Untersuchungen ergeben Werte von 0.75 eV und 0.21 eV.

Das zweite Metallsubstrat ist das Au(111) mit beinahe gleicher Kristallsymmetrie, die sich im Volumen mit einer geringfügig anderen Gitterkonstante von $a_{\text{Au,Bulk}} = 4.07825 \text{ \AA}$ [93] kaum unterscheidet. Allerdings findet auf der Au(111) Oberfläche die bekannte $22 \times \sqrt{3}$ Oberflächenrekonstruktion statt [108, 109], die auch als Fischgräten- oder Zickzackstruktur (engl.: herringbone oder zigzag) bezeichnet wird. Dabei ist der Abstand zwischen erster und zweiter Atomlage um ca. 3 % im Vergleich zum Volumen-

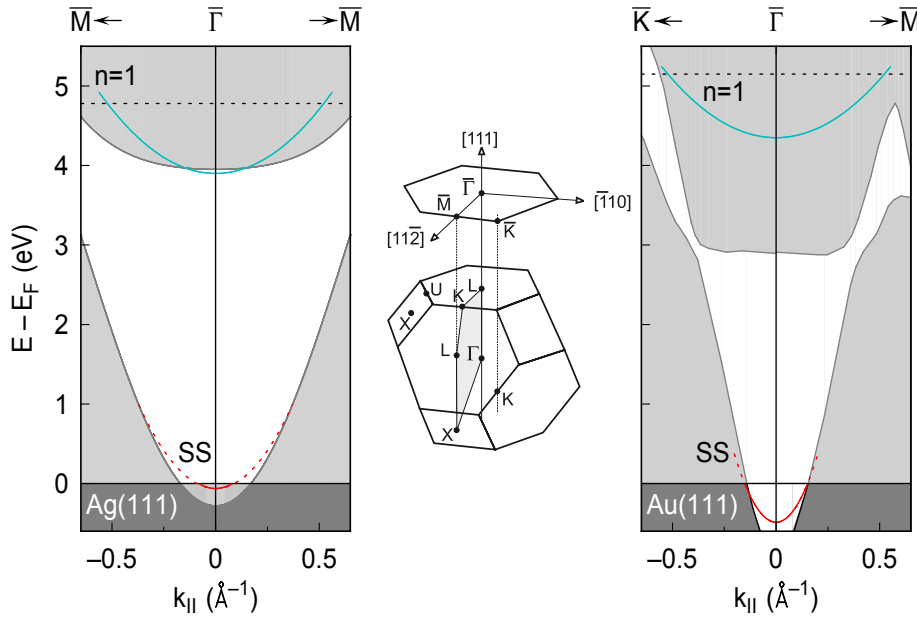


Abb. 2.5: Oberflächenbandstruktur von Ag(111) extrahiert aus [105] und Au(111) nach [106] mit zusätzlichen Energiepositionen von [37, 102, 107]. Die grauen Bereiche geben die projizierten Volumenbänder wieder, die dunkelgraue Farbe die besetzten Zustände in der Banstruktur. Zusätzlich sind die $n=1$ Bildpotentialresonanzen, sowie der Shockley Oberflächenzustand eingezeichnet.

kristall vergrößert. Zusätzlich findet sich ein sinusförmiges Höhenprofil entsprechend der „Fischgräten“ mit einer Amplitude von ca. 0.15 \AA und einer Wellenlänge von 63 \AA [110–112]. Diese sollte nicht mit der später eingeführten Fischgrätenstruktur des PTCDA verwechselt werden, deren Größe sich entlang der Oberfläche auf die deutlich kleineren Skalen der PTCDA Moleküle beschränkt. Darüber hinaus ist die Probenpräparation wie auch beim Silber mittels bekannter Rezepte 3.2.2 sehr reproduzierbar durchführbar und führt, abgesehen von den geringen periodischen Schwankungen durch die Rekonstruktion, zu ähnlich glatten Oberflächen.

Die grundlegende elektronische Struktur nahe des Γ -Punktes ist dem Silber nicht unähnlich. Die Austrittsarbeit der sauberen Au(111) Oberfläche ist allerdings deutlich höher, wobei in der Literatur recht verschiedene Werte zwischen 5.1 und 5.6 eV auftreten. In Bild 2.5 ist ein Wert von 5.55 eV [107] gezeigt, der recht nahe an den im eigenen Experiment bestimmten Werten zwischen 5.4 eV und 5.5 eV liegt. Zusätzlich reicht das projizierte L_2 Band bis hinab zu -1 eV unter E_F , das L_1 Band beginnt ab 3.6 eV [107]. Die Au-d-Bänder beginnen ca. 2 eV unterhalb von E_F [113]

Der Shockley Oberflächenzustand liegt im Vergleich zum Silber deutlich tiefer in der Bandlücke bei -486 meV ($T = 50 \text{ K}$) und besitzt die kleinere effektive Masse von $m_{\text{eff}} = 0.26 m_e$ [35].

Die Energieposition des Bildpotentialzustands $n=1$ wurde mittels IPES zu -0.6 eV

[114] beziehungsweise -0.42 eV [115] bestimmt. Theoretische Betrachtungen ergaben Werte zwischen -0.68 eV und -0.87 eV [107]. Für $n=2$ finden sich lediglich theoretische Werte von -0.21 eV und -0.19 eV [107]. Der Grund für die reichlich unterschiedlichen Zahlen in der Literatur dürfte in der recht hohen Energieposition des $n=1$ bezüglich E_F liegen, so dass für dessen Untersuchung mittels 2PPE eine UV Energie von mehr als 5.3 eV nötig würde. Diese ist in konventionellen 2PPE Aufbauten selten anzutreffen und auch in unserem Experiment ohne Umbauten nicht direkt zugänglich. Es findet sich daher kein hochwertige 2PPE Untersuchung der Bildpotentialzustände der reinen Au(111) Oberfläche in der Literatur.

2.4.2 Der PTCDA Kristall

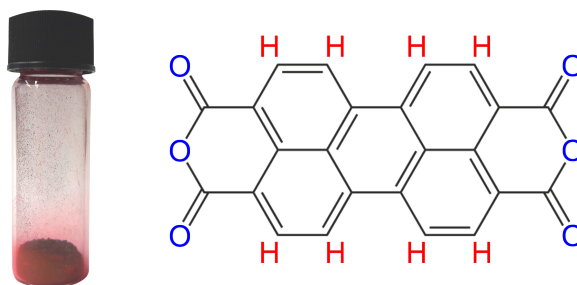


Abb. 2.6: Fotografie und Strukturformel des verwendeten PTCDA.

Nachdem wichtige Eigenschaften der Metallsubstrate vorgestellt wurden, soll nun das organische Molekül, das Perylen-3,4,9,10-Tetracarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA) in seiner kristallinen Form und anschließend als Schichtsystem auf beiden Metallen vorgestellt werden.

Das PTCDA ist ein p-Typ Halbleiter [116], der sich insbesondere in Deutschland als eines der bestuntersuchten Modellsysteme für grundlegende physikalische Fragen über organische Halbleiter etabliert hat. Es weist ein stark delokalisiertes π -Elektronensystem auf, das durch die sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffringe entsteht und gehört damit zur Gruppe der Aromaten. Eine Verwendung als Halbleitermaterial im kommerziellen Rahmen ist derzeit nicht zu finden. Aufgrund seiner tiefroten und lichtechten Färbung wird PTCDA allerdings als Farbstoff für hochwertige Lacke besonders im Automobilbereich genutzt [117].

Das planare Molekül besteht, wie der Name bereits verrät, aus einem Perylenkern und zwei Anhydridgruppen, wodurch sich die Summenformel $C_{22}H_8O_6$ und ein Gewicht von 393.32 amu ergibt. Die Größe anhand der Van-der-Waals-Radien beträgt $14.2 \text{ \AA} \times 9.2 \text{ \AA}$ [16]. PTCDA eignet sich ausgezeichnet für die Molekularstrahlepitaxie (MBE), da es bei Raumtemperatur im Vakuum einen geringen Dampfdruck besitzt und intakt sublimiert. Das PTCDA ist inert und zeigt in seiner Struktur auch bei

längerer Lagerung an Luft nur geringe Veränderungen. Im Laboralltag hat sich daher die Passivierung von Edelmetalloberflächen mit PTCDA als nützlich erwiesen.

Durch die Position der Sauerstoffatome, die in Bild 2.6 gezeigt ist, ist die Elektronegativität an den kurzen Außenkanten deutlich erhöht. Dieses permanente Quadrupolmoment macht sich im Wachstumsverhalten stark bemerkbar [16]. Die kurzen Seiten lagern sich bevorzugt an den langen Seiten der Nachbarmoleküle an. Dadurch entstehen flache Schichten, in denen die Moleküle mit kleinem Fehlwinkel (ca. 80°) annähernd senkrecht aneinander liegen. Diese sogenannte „Fischgrätenstruktur“ ist im STM Bild 2.7 für eine Monolage PTCDA auf Ag(111) dargestellt, die eine dem Volumenkristall sehr ähnliche Struktur ausbildet.

Das PTCDA weist zudem ein polymorphes Wachstum auf. Es kristallisiert je nach Präparationsparametern in der α - oder β -Phase, die sich neben den geringfügig unterschiedlichen Gitterkonstanten, die in Bild 2.7 gezeigt sind, im Wesentlichen in der Stapelstruktur der übereinanderliegenden flachen Schichten unterscheiden. In der α -Phase ist die darüberliegende Schicht jeweils um 1.9 \AA entlang der langen Achse verschoben, bei der β -Phase um 1.95 \AA entlang der kurzen Achse. Die Abstände zwischen den Lagen betragen 3.22 \AA (α) und 3.25 \AA (β).

Durch die Stapelstruktur mit zum Großteil übereinanderliegenden Perylenkernen kommt es zu einem Überlapp der delokalisierten π -Elektronen entlang der gestapelten Schichten. Es entsteht eine Anisotropie der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante [118]. $\epsilon_{\parallel} = 4.5$ ist in Stapelrichtung im Vergleich zu $\epsilon_{\perp} = 1.9$ innerhalb der Schichten für niedrige Frequenzen beispielsweise deutlich vergrößert [119].

Die Ausbildung der Phasen hängt empfindlich von den Wachstumsparametern ab. Die β -Phase lässt sich aber nur auf einem Trägermedium und Temperaturen von maximal Raumtemperatur effizient züchten. Für höhere Temperaturen zeigt sich die α -Phase als stabiler, deren Wachstum auf vielen Substraten einem klassischen Stranski-Krastanov Wachstum mit großen Kristalliten entspricht. Mischphasen treten ebenso auf und die Überführung von der β - in die α -Phase ist meist durch Tempern möglich, was allerdings auch zuvor gewachsene flache Schichten in Kristallite überführt.

2.4.3 Struktur der ersten beiden Lagen PTCDA auf Ag(111)

Auf der Ag(111) Oberfläche absorbiert die erste Monolage (ML) des PTCDA mit Ausnahme eines Spezialfalls bei sehr kleiner Temperatur ($T < 150 \text{ K}$), der LT-Phase, unabhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit in der kommensuraten $\begin{pmatrix} 6 & 1 \\ -3 & 5 \end{pmatrix}$ Überstruktur mit sechs möglichen Rotationsdomänen, die der Fischgrätenstruktur des Molekülkristalls in β -Phase mit minimal kleinerer Einheitszelle entspricht, siehe Bild 2.8. Diese ist mit $b_1 = 18.96 \text{ \AA}$, $b_2 = 12.61 \text{ \AA}$ um weniger als 2 % im Vergleich zur Volumenphase modifiziert [17]. Der zentrale Kohlenstoffring absorbiert dabei in der Mitte

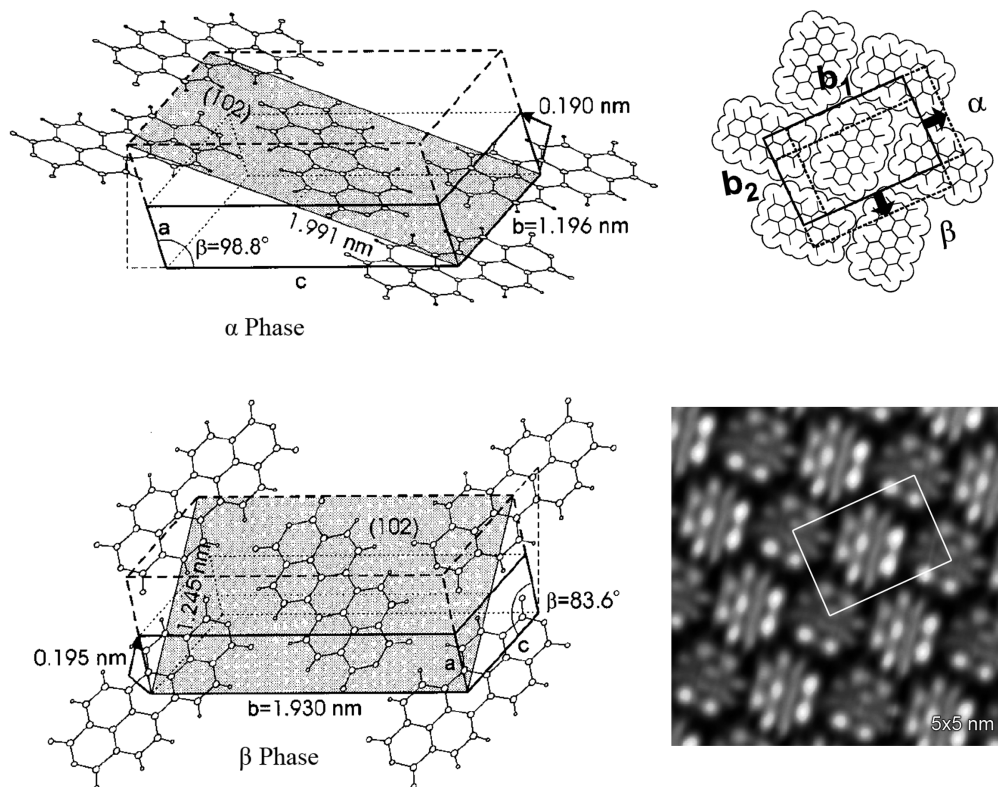


Abb. 2.7: Links: PTCDA Einheitszelle in α - oder β -Phase [26]. Oben rechts: Molekülplatzierung der übereinander liegenden Schichten aus [13]. Die STM Aufnahme zeigt die Fischgrätenstruktur der ersten Lage PTCDA auf Ag(111) [22].

zwischen zwei Silberatomen (engl.: Bridge-Position) [27, 120]. Durch den Fehlwinkel zwischen den Molekülen innerhalb der Einheitszelle von 77° und den unter 60° vorliegenden Symmetrieachsen der Silberoberfläche, ist jedes zweite Molekül leicht verkippt (Molekül B in 2.8). Es ergibt sich hieraus eine leichte Modifikation der elektronischen Struktur, die in STM Aufnahmen 2.7 im unterschiedlichen Kontrast sichtbar wird. Für alle weiteren Untersuchungsmethoden, bei denen über größere Flächen gemittelt wird, wie die 2PPE, PL, XPS, NEXAFS und LEED, werden diese Unterschiede aber nicht relevant sein.

Der räumliche Abstand der ersten Schicht ist im Vergleich zum Schichtebenenabstand des Volumenkristalls deutlich geringer und wurde mittels NIXSW-Experimenten (engl.: normal incidence X-ray standing wave) vermessen [14, 34]. Er beträgt zwischen den Kohlenstoff- und Silberatomen im Mittel 2.86 \AA , der Sauerstoff der Anhydridgruppe wird durch die Wechselwirkung mit dem Silber zur Oberfläche hin auf einen Abstand von 2.68 \AA gebogen, der Sauerstoff der Carboxygruppen auf 2.97 \AA abgestoßen, wodurch sich eine deutliche Verbiegung des Moleküls ergibt.

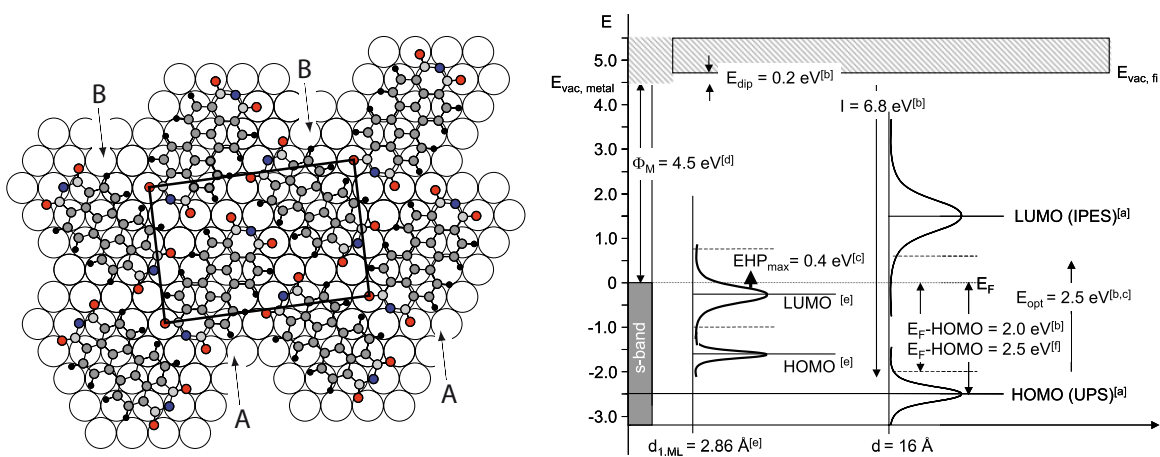


Abb. 2.8: Links: Anordnung der ersten Moleküllage PTCDA auf Ag(111) aus [27]. Rechts: Darstellung der zugehörigen elektronischen Struktur ($d = 2.86 \text{ Å}$) der ersten Lage PTCDA im Vergleich zur Struktur, die dem Volumenkristall entspricht ($d = 16 \text{ Å}$) aus [22].

Diese Verbiegung ist eine direkte Folge des Bindungsmechanismus, den man über zwei Ladungsverschiebungen charakterisieren kann, die sich gegenseitig beeinflussen [14, 27, 34]. Zum einen tritt ein Elektronentransfer vom Silber in das delokalisierte π -System auf, zum anderen erfolgt eine Bindung der Sauerstoffatome der Carboxygruppen mit den Metallatomen. In Bild 2.9 sind die sich ergebenden Elektronenkonzentrationen aus DFT Rechnungen von Rohlfing *et al.* [27] und Hauschild *et al.* [14] für einzelne Moleküle dargestellt, aus denen der Nettoelektronentransfer direkt ersichtlich wird.

Die errechneten Atompositionen, die sich durch den Ladungstransfer der Einzelmoleküle in der DFT ergeben, stimmen gut mit den zuvor bestimmten Positionen aus den NIXSW Messungen überein. Aufgrund der langreichweitigen Wechselwirkungen der PTCDA Moleküle untereinander und mit dem Silber wird die Rechnung der ausgedehnten Schichten allerdings so komplex, dass trotz diverser Annäherungen noch immer keine vollständige Beschreibung der gesamten Bindung stattfinden konnte. Die Rechnungen werden zumindest immer komplexer, die Ergebnisse sind aber nicht immer die gleichen [10, 14, 27–33].

Die Bindung der Monolage auf Ag(111) ist allerdings deutlich größer als die intermolekulare Wechselwirkung im Kristall, die auf der deutlich schwächeren Van-der-Waals Wechselwirkung beruht und führt unter anderem dazu, dass die Moleküle der Monolage erst bei hohen Temperaturen $> 600 \text{ K}$ und nicht intakt desorbieren. Die Eigenschaft, dass die weniger stark gebundenen Multilagen bei ca. 520 K und die zweite Lage bei 540 K desorbiert, lässt sich experimentell nutzen, um vollständig gefüllte ein- und zweilagige Molekülschichten reproduzierbar zu präparieren. Der Zahlenwert für die Bindungsenergie pro Molekül ist aufgrund der komplexen Rechnung und fragmentierten Desorption noch immer nicht genau bekannt.

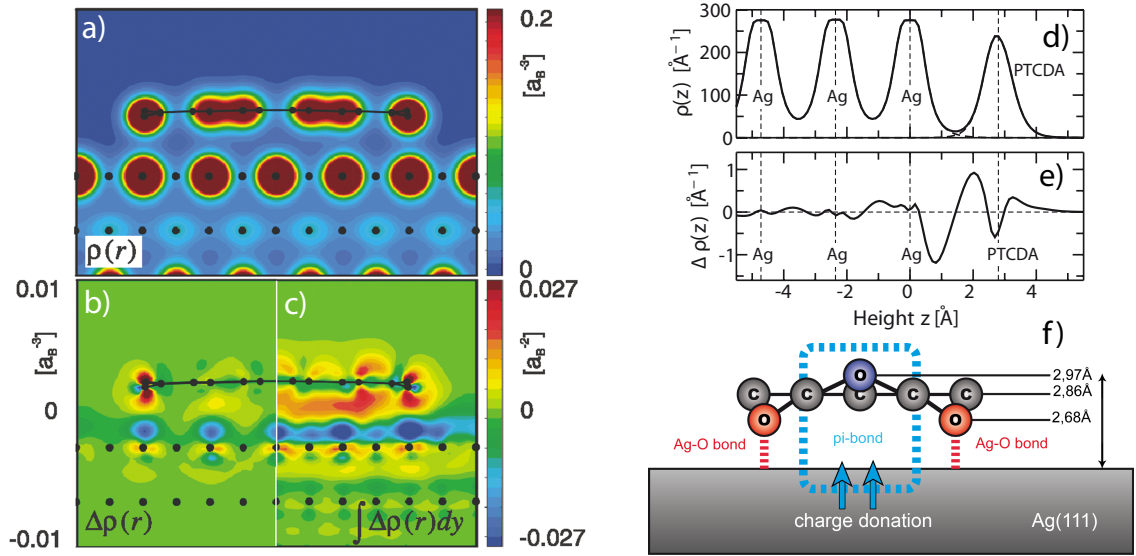


Abb. 2.9: a): Gesamtelektronendichte nach der theoretischen Rechnung mittels Dichtefunktionalrechnung (DFT) für ein einzelnes PTCDA Molekül auf Ag(111), geschnitten entlang der langen Molekülachse an Position der Carboxy-Sauerstoffatome [14]. b): Differenz der Elektronendichte zwischen den isolierten Bestandteilen und dem gebundenen System, entsprechend Schnitt a). c): Summe der Elektronendichte entlang der kurzen Molekülachse. d): Integral der Gesamtelektronendichte der Oberflächeneinheit entlang der Oberflächennormale. e): Differenz des Integrals d) zwischen den isolierten Bestandteilen und dem gebundenen System aus [27]. f): Schema des zugrundeliegenden Elektronentransfers der Chemisorption des PTCDA auf Ag(111) mit den Atomabständen nach NIXSW-Messungen von Hauschild *et al.* [14].

Sehr gesichert ist allerdings eine Auswirkung der Bindung, die sich durch den Elektronentransfer vom Silber in das PTCDA ergibt. Der vorherige LUMO des PTCDA Einzelmoleküls wird energetisch unter das Fermi-niveau abgesenkt (F-LUMO) [21] und es erscheint ein neuer, stark dispergierender, unbesetzter Zustand bei einer Energie von ca. 600 meV oberhalb E_F .

Dies ist der Interfacezustand (IS), dessen Sichtung erstmals in einer Untersuchung mittels Rastertunnelmikroskopie und Spektroskopie von Temirov *et al.* [8] veröffentlicht wurde und sich mittlerweile auf diversen metall-organischen Grenzflächen finden lässt [11]. Er fand sich auch in 2PPE Messungen von Yang *et al.* [121] und wurde zunächst als leicht modifizierter LUMO+1 des Moleküls gedeutet. Durch die in Marburg erfolgten spektralen 2PPE Messungen und insbesondere durch zeitaufgelöste 2PPE, die in enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Umbach in Würzburg zur gleichen Zeit durchgeführt wurden [9, 42, 122–124], konnte die Interpretation kurz darauf korrigiert werden. Der Shockley Oberflächenzustand verschwindet bei Absorption des PTCDA und die Dispersion des IS Zustandes ist mit diesem mit der effektiven Masse von $m_{IS} = 0.39 m_e$ praktisch identisch [9]. Der IS wurde daher als Hybridisierung

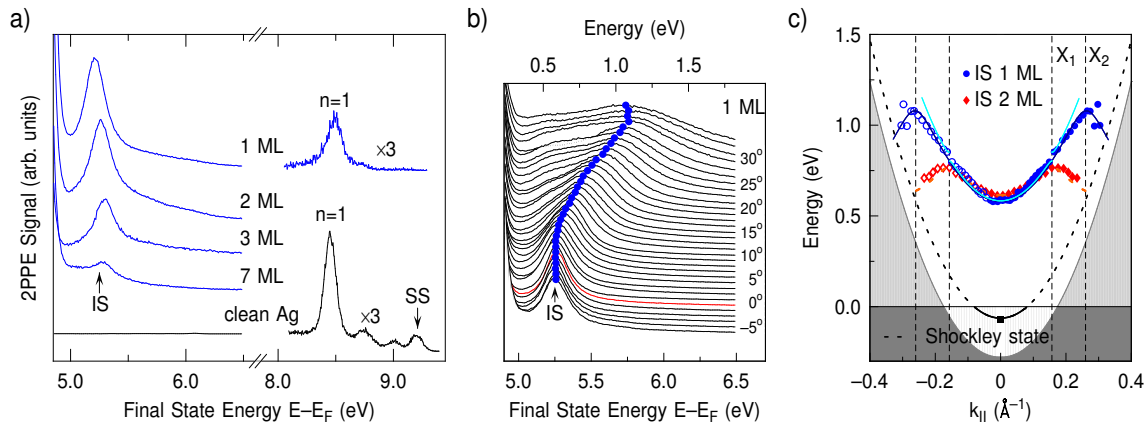


Abb. 2.10: Spektrale 2PPE Untersuchung zum IS auf der PTCDA/Ag(111) Grenzfläche aus [9]. Bei Absorption der ersten Molekülschicht verschwindet der Shockley Oberflächenzustand (SS) und es erscheint der unbesetzte IS oberhalb des Fermi-niveaus, der durch die über der Grenzfläche liegenden Schichten gedämpft wird und eine beinahe identische Dispersion zum SS aufzeigt. X_1 und X_2 zeigen die Größe der Brillouinzone für beide Vektoren der Einheitszelle, an denen ein Umklappen des IS Bandes stattfindet.

zwischen Shockley Oberflächenzustand und Molekülorbital (LUMO+1, LUMO+2) gedeutet. Entscheidend für diese Interpretation waren zeitaufgelöste Messungen, die eine sehr geringe Lebensdauer des IS in der ersten Lage zeigen.

Bei nicht resonanter Anregung des PTCDA, bei der die Population des IS nur über direkte Anregung aus dem Metall erfolgen kann, beträgt die Lebensdauer $\tau_{IS} = 53$ fs und ist weitestgehend schichtdickenunabhängig. Diese kurze Lebensdauer kann nur durch den großen Überlapp der IS Wellenfunktion mit dem Metall von ca. 75 % erklärt werden [9, 123]. Anschließende theoretische Betrachtungen mittels Dichtefunktionaltheorie und einem größeren Satz an Silberschichten [31, 32] im Vergleich zu älteren Betrachtungen [10, 27, 30], bestätigen diese Deutung und sind in der Lage den IS zu reproduzieren. Mittlerweile ist der IS mit der Deutung als Hybridzustand allgemein anerkannt und es findet sich weder im isolierten Metall noch im Molekül eine direkte Entsprechung. Es ist eine starke Korrelation zwischen dem Molekülabstand und dem Energieverschieb des IS im Vergleich zum unbeeinflussten Substratzustand festzustellen. Diese kann über ein universelles Modellpotential abgeschätzt werden, in dem eine Graphenschicht die organischen Moleküle repräsentiert [11]. Diese Abstandsabhängigkeit äußert sich beispielsweise in der veränderten absoluten Energieposition des IS verschiedener Kristallphasen [125].

Auch für die Änderung weiterer elektronischer Zustände des PTCDA findet sich eine Reihe von Untersuchungen. Es ist allerdings ausgesprochen schwierig, die Energiepositionen aus PES, 2PPE, mit IPES und PL Untersuchungen direkt zu vergleichen, da der Einfluss der oftmals nicht bekannten Exzitonenbindungsenergie bei der Elek-

tronenemission als Offset zu berücksichtigen wäre, in der optischen Spektroskopie aber prinzipiell nicht direkt sichtbar wird. Auch ergeben sich je nach Auswertemethode teils unterschiedliche Werte der Energieabstände durch die energetische Breite der Zustände, so dass eine effektive Anregung der Molekülschichten generell bei deutlich kleineren Energien als dem in Photoemissionsexperimenten bestimmten zugehörigen Abstand von HOMO und LUMO erfolgt. Dadurch ist auch die Angabe der Transportbandlücke nicht immer einheitlich. Es ergeben sich teils Unterschiede von 0.5 eV bis 1 eV je nach Mess- und Auswertemethode, die nicht vollständig erklärt werden können.

Im Übersichtsartikel von Tautz aus Jülich findet sich eine Zusammenfassung der elektronischen Zustände der Multilage und der absorbierten Monolage diverser Veröffentlichungen [22], die in Abbildung 2.8 gezeigt ist. Übereinstimmend wird gefunden, dass der energetisch niedrigste besetzte Zustand [41, 126] in der Monolage [21, 27] um ca. 1 eV höher liegt als in Multilagenschichten. Ob man überhaupt vom gleichen Zustand sprechen sollte, ist daher fraglich. Der quasi-LUMO wird, wie oben beschrieben, bis unter das Fermi-niveau herabgesenkt, so dass die Bandlücke geschlossen ist. Es lässt sich tatsächlich auch keinerlei optische Emission aus der Monolage nachweisen [43, 127].

2.4.4 Struktur der ersten beiden Lagen PTCDA auf Au(111)

Auch die Struktur des PTCDA auf Au(111) ist, wenn auch deutlich weniger als die entsprechende Silberoberfläche, hinreichend gut untersucht worden. Die erste und zweite Monolage wächst geschlossen auf, es finden sich allerdings schon in der ersten Lage abhängig von der Probenpräparation zwei unterschiedliche Phasen der Fischgrätenstruktur, die entsprechend der englischen Bezeichnung mit H_1 und H_2 abgekürzt werden. H_1 besitzt eine Gitterkonstante von $b_1 = 19.6 \text{ \AA}$, $b_2 = 12.3 \text{ \AA}$ [24, 25], für H_2 ergibt sich die Größe der Einheitszelle zu $b_1 = 18.9 \text{ \AA}$, $b_2 = 12.6 \text{ \AA}$. Die Phasen ähneln damit stark der α - und β -Phase des Volumenkristalls mit einer Größenänderung von weniger als 3 % und können jeweils in drei verschiedenen Rotationsdomänen vorkommen.

Die Au(111) Oberflächenrekonstruktion wird durch das PTCDA nicht wesentlich beeinflusst, es ergibt sich damit eine Überstruktur von $\begin{pmatrix} 3 & 5.104 \\ -6 & 1.170 \end{pmatrix} H_1$ beziehungsweise $\begin{pmatrix} -1 & 4.76 \\ -8 & 3.135 \end{pmatrix} H_2$ und deren Rotationsäquivalente auf der Au(111) Fischgrätenstruktur, wobei allerdings nicht abschließend geklärt werden konnte, ob dies eine exakte point-on-line Struktur darstellt oder geringfügig davon abweicht.

Eine dritte in nicht allen Veröffentlichungen beobachtete Phase (S) besitzt eine quadratische, weniger dichte Überstruktur, die allerdings durch die Periodizität der $22 \times \sqrt{3}$ Rekonstruktion unterbrochen wird und sich somit nur in sehr kleinen Domänen ausbildet. Das Wachstum dieser S-Phase wird durch hohe Temperaturen $> 110 \text{ }^\circ\text{C}$

begünstigt. Durch Tempern der Schichten auf 150 °C konnte sogar eine teilweise Überführung der H_1 und H_2 Struktur in die S-Phase beobachtet werden [36].

Die zweite Monolage wächst stets in Fischgrätenstruktur mit der nicht exakt bekannten Einheitszelle von ca. $b_1 = 19 \text{ \AA}$, $b_2 = 12 \text{ \AA}$ und einem Versatz zur ersten Lage von ca. 2 \AA entlang der langen Achse der Einheitszelle.

Die Bindung ist generell deutlich schwächer als auf der Ag(111) Oberfläche. Die zweite Lage soll im Temperaturbereich zwischen 513 K und 523 K stabil bleiben, die erste Schicht desorbiert intakt bei Temperaturen um 673 K [23], wobei bereits vorher die Phasenveränderung zur S-Phase und die damit einhergehende teilweise Desorption der Schicht zu erwarten wäre [36].

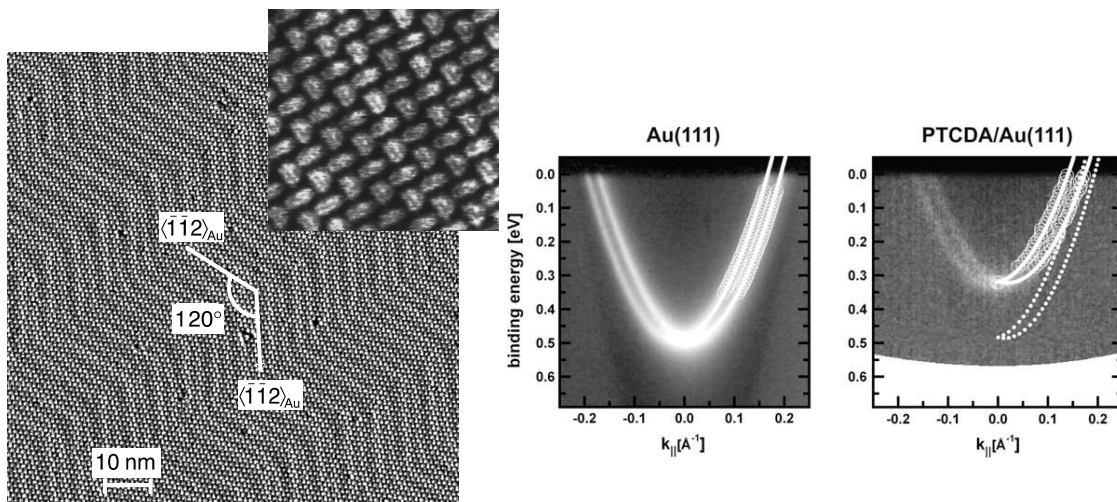


Abb. 2.11: Links: Monolage des PTCDA/Au(111) in H_1 Struktur aus einer STM Messung von Mannsfeld *et al.* [24]. Die weit ausgedehnte Fischgrätenstruktur des PTCDA auf der intakten Au(111) $22 \times \sqrt{3}$ Oberflächenrekonstruktion ist annähernd defektfrei. Das kleinere Bild aus [25] zeigt die Vergrößerung eines $10 \times 10 \text{ nm}^2$ messenden Ausschnitts der Oberfläche. Rechts: Änderung des Shockley Oberflächenzustandes bei Bedeckung der Au(111) Oberfläche mit einer Monolage PTCDA in einer ARPES Studie [35].

Der mittlere Abstand des Kohlenstoffgerüsts in der ersten Lage zum Au(111) beträgt 3.27 \AA , was sehr genau der Summe der Van-der-Waals-Radien von Au und C entspricht. [34, 109]. Leider finden sich aufgrund des Überlapps von Au-Augerlinien mit der energetischen Position der O_{1s} Linien keine NIXSW Daten zum Abstand der Sauerstoffatome [109], die im Falle des Ag(111) wichtige Informationen über den Ladungstransfer bereitstellen.

Die Vermessung der Molekülschwingungen mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREEL) zeigt jedoch keinerlei vibronische Signatur des zentralen Kohlenstoffringes, woraus geschlossen werden kann, dass kein wesentlicher Elektronentransfer zwischen Gold und π -System stattfindet [128]. Die im Gegensatz zur

Ag(111) Oberfläche unveränderten C=O Schwingungsmoden des isolierten Moleküls des PTCDA/Au(111) weisen zusätzlich darauf hin, dass auch zwischen den Sauerstoffmolekülen und dem Substrat keine starke Wechselwirkung auftritt.

Vergleicht man den Shockley Oberflächenzustand des sauberen (SS_{clean}) und mit PTCDA bedeckten Au(111) (SS_{PTCDA}), so ist eine geringe, aber systematische Veränderung festzustellen. Bei Bedeckung mit PTCDA vermindert sich dessen Bindungsenergie um 164 meV von 486 meV unterhalb des Fermi-niveaus auf 322 meV. Die Proben temperatur betrug in dieser Messung 50 K. Die Energiepositionen der beiden Shockleyzustände liegen dabei diskret vor, lediglich die Intensitätsverteilung zwischen beiden Shockleyzuständen ändert sich mit steigender Bedeckung, wobei die Intensität der bedeckten Oberfläche generell geringer ausfällt. Die effektive Masse bleibt beinahe unverändert und wächst minimal von $m_{SS-\text{clean}} = 0.26 m_e$ zu $m_{SS-\text{PTCDA}} = 0.29 m_e$ [35]. Da dieser Verschiebung mit dem oben genannten Modellpotential [11] gut angenähert werden kann, könnte man den SS_{PTCDA} auch als Interfacezustand interpretieren. Der Molekülcharakter des SS_{PTCDA} ist aufgrund des großen Bindungsabstands allerdings gering und da zusätzlich kein messbarer Elektronenaustausch stattfindet, ist eine Interpretation als Metallzustand naheliegender. Im Folgenden wird daher stets von einem modifizierten Shockley Oberflächenzustand gesprochen. Unabhängig von der Nomenklatur besteht der wesentliche Unterschied zum stark veränderten unbesetzten IS des PTCDA/Ag(111) darin, dass der SS_{PTCDA} energetisch noch immer unterhalb des Fermi-niveaus liegt und damit ein vollständig besetzter Zustand bleibt.

Da zusätzlich auch die STM Aufnahmen der Monolage lediglich einen geringen Kontrast entsprechend der Oberflächenrekonstruktion, aber keine wesentlichen Unterschiede der elektronischen Struktur innerhalb oder zwischen den Molekülen zeigen [36], kann davon ausgegangen werden, dass das PTCDA Molekül im Wesentlichen durch eine Physisorption mit dem Au(111) ohne nennenswerte Verbiegung der Moleküle gebunden ist. Theoretische Modelle beschreiben zwar die Existenz einer schwachen chemischen Bindung [129, 130]. Ein experimenteller Hinweis hierauf findet sich aber lediglich in der Position des energetisch niedrigsten besetzten Zustands (HOMO der Monolage), für den eine Erhöhung der Energieposition um ca. 0.75 eV im Vergleich zum Volumen in UPS Messungen [37] bestimmt wurde. Messungen anderer Gruppen zeigen in der UPS [38, 39] und in STS Experimenten [40, 41], wie anfangs erwähnt, große Schwankungen in den Ergebnissen von ca. 0.3 eV für sehr ähnliche Systeme. Daher ist es schwierig, eine fundierte Aussage über die exakte Position des sogenannten HOMO und dessen Hinweis auf eine möglicherweise vorhandene schwache Chemisorption zu tätigen.

Zusammenfassend unterscheiden sich die Systeme PTCDA/Au(111) und PTCDA auf Ag(111) wesentlich in der Bindung der ersten Monolage und deren elektronischer Struktur, die sich auch noch deutlich auf die zweite Lage auswirkt. Hieraus ergeben sich aber nur minimale Unterschiede in der Kristallstruktur, was sich als sehr förderlich

für das folgende Experiment herausstellen wird. Auf dem Ag(111) besitzt das stark chemisch gebundene PTCDA durch die passende Gitterkonstante des Silberkristalls und dessen nicht messbarer Oberflächenrekonstruktion automatisch eine kommensurate Überstruktur, die dem Volumenkristall der Betaphase ähnelt. Auf Au(111) ist die Bindung als Physisorption dagegen so schwach ausgeprägt, dass die intermolekulare Struktur augenscheinlich nicht wesentlich beeinflusst wird und daher direkt die dem Volumenkristall sehr ähnliche $H_1 - H_2$ Mischphase ausbildet.

2.4.5 Wachstum von Multilagen

Durch diese Struktur der ersten beiden Monolagen ergeben sich ideale Bedingungen für das Wachstum gleichmäßiger dicker Schichten mit minimalen Defektzahlen, das auf beiden Substraten sehr ähnlich erfolgt. Das Wachstum der dickeren Schichten ist generell stark von der Temperatur des Substrates abhängig. Die Phasen lassen sich in drei Typen unterteilen. Für hohe Temperaturen von ca. 373 K stellt sich ein

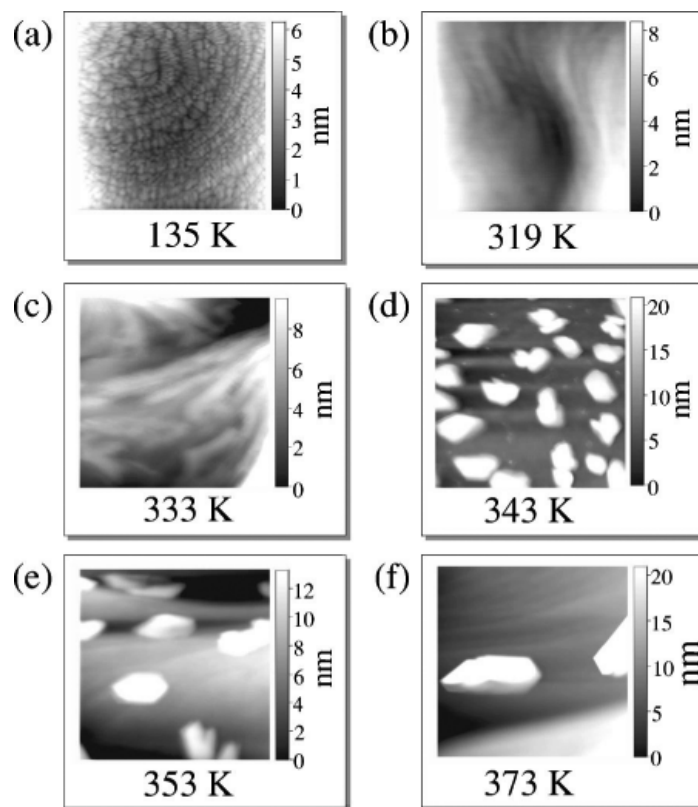


Abb. 2.12: AFM Aufnahme des temperaturabhängigen Schichtwachstums einer nominell 50 Å (15.5 ML) dicken Lage PTCDA/Ag(111) von Krause *et al.* [13]. Die abgebildeten Bereiche besitzen eine Größe von jeweils $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$.

thermodynamisches Gleichgewicht für das Wachstum der dickeren Schichten ein und es erfolgt ein Stranski-Krastanov Wachstum. Dadurch entstehen große Kristallite in

der stabileren α -Phase ab der dritten Lage sowohl auf Ag(111), [13, 17, 18, 131] als auch auf Au(111) [23]. Diese Phase besitzt wenig Defekte und geringe Verspannungen in den Multilagen. Zwischen der zweiten und dritten Lage muss sich allerdings eine nicht kommensurate Zwischenebene (misfit-Ebene) befinden, um die bekanntermaßen nicht in der reinen α -Phase vorliegenden ersten beiden Schichten auszugleichen.

Für tiefe Temperaturen leicht oberhalb der LT-Phase, zwischen 150 K und 200 K, findet auf Ag(111) ein Frank-van-da-Merve-Wachstum statt, das der β -Phase entspricht. Dieses Wachstum ist sicherlich durch die der β -Phase sehr ähnliche Struktur in der zweiten Lage begünstigt. Mittels kurzzeitigem Heizen bis 300 K lässt sich diese Schicht noch weiter glätten, ist hier aber thermisch nicht sehr stabil, da ab einer geringfügig höheren Temperatur von 350 K der irreversible Phasenübergang in die α -Phase erfolgt.

Auf Au(111) ist das Wachstum der Multilagen bei tiefer Temperatur nicht detailliert veröffentlicht, der Wachstumsbereich zwischen 200 K und 350 K verhält sich auf beiden Substraten allerdings wieder fast identisch. Hier wächst eine Mischung zwischen α - und β -Phase des Volumenkristalls, der sich mit steigender Temperatur immer weiter der α -Phase annähert. In Bild 2.12 ist dieser Übergang für PTCDA/Ag(111) zwischen 333 K und 353 K gut zu beobachten. In den temperaturabhängigen Messungen zu PTCDA/Au(111) ist der entsprechende Übergang anhand der Oberflächenrauigkeit in Bild 2.13 in Abhängigkeit der Aufdampfrate bei ca. 353 K beziehungsweise 383 K durch den starken Anstieg der Rauigkeit bei Kristallitbildung zu beobachten [23].

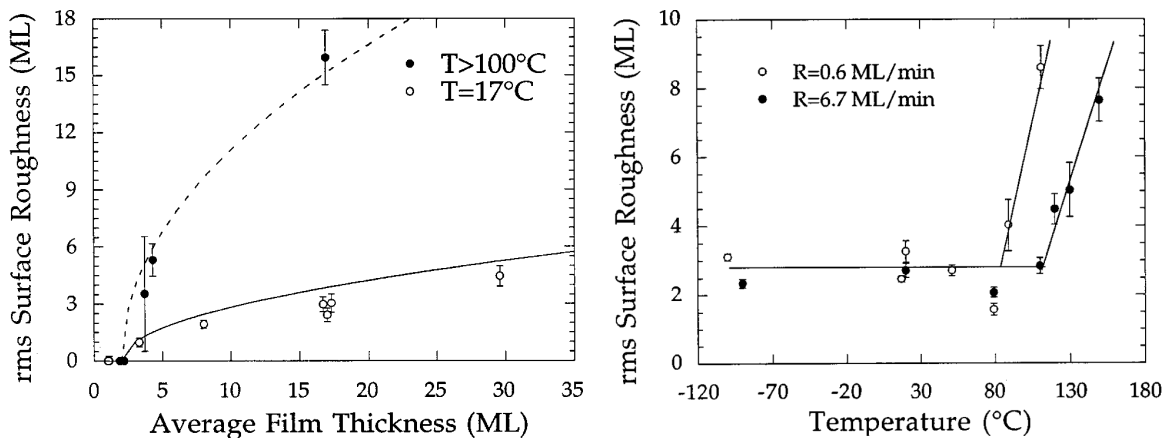


Abb. 2.13: Messungen der Oberflächenrauigkeit des PTCDA/Au(111) in Abhängigkeit der Schichtdicke für die Gleichgewichtsphase ($T > 100^\circ\text{C}$) mit großen α -Kristalliten und für die Raumtemperaturphase (17°C) mit glattem Wachstum in der Mischphase. Rechts ist die Temperaturabhängigkeit für eine im Mittel 17 ML dicke Schicht und zwei unterschiedliche Aufdampfraten (R). Die Daten stammen aus Röntgendiffraktometriemessungen von Fenter *et al.* [23].

Die glattesten Schichten wachsen bei Temperaturen knapp unterhalb der Raumtemperatur. Hier ergeben sich Strukturen, die einem Tafelbergwachstum (engl.: mesa-type) mit weitestgehend einatomar glatten Erhebungen und geringer Taltiefe entsprechen. Die Abweichungen im quadratischen Mittel sind nur geringfügig von der Schichtdicke abhängig und variieren zwischen weniger als einer ML bis hin zu ca. 3 ML bei einer Schichtdicke von 20 ML. In dieser Schichtstruktur ergibt sich eine vergleichsweise hohe Verspannung innerhalb der Schichten und es ist durch die Phasengrenzen mit einer erhöhten Zahl an Defekten zu rechnen [13, 23]. Wie oben bereits erwähnt, beginnt die Umwandlung dieser Schichten in die α -Phase bereits ab Temperaturen von ca. 350 K

2.4.6 Optische Eigenschaften

Neben der ausführlich untersuchten Kristallstruktur des PTCDA sind auch die optischen Eigenschaften weitestgehend bekannt, wobei aber noch immer kleine Unstimmigkeiten über die Struktur der exzitonischen Zustände auftreten.

Das reine PTCDA zeigt für Untersuchungen in kleinen Helium-Tröpfchen [132] eine sehr scharfe Absorptionsstruktur mit einem HOMO-LUMO Abstand ($S_0 \rightarrow S_1[0,0]$ Übergang) von 2.60 eV. Bereits in einer stark verdünnten Lösung des PTCDA in DMSO [60] findet sich bei Raumtemperatur eine starke Verbreiterung der Zustände und das Maximum der Absorption verschiebt sich zu ca. 2.4 eV, was bereits in Bild 2.3 unten dargestellt wurde. Die Emission dieses leicht modifizierten Monomers liegt bei ca. 2.36 eV. Es sind zusätzlich die Übergänge in die vibronischen Unterzustände mit charakteristischem Abstand von jeweils 0.17 eV zu sehen.

Für Lösungen in Dimethylsulfoxid [133] und für wachsende Schichtdicken auf Quarzglas oder Glimmer ändert sich das Absorptions- [134] und Emissionsverhalten [135] durch die Bildung weiterer exzitonischer Zustände und geht mit zunehmender Dicke in eine spektrale Signatur über, die dem PTCDA Volumenkristall und dicken Schichten PTCDA/Ag(111) gleicht. [20, 66, 67, 116, 118, 133, 136–139]

Hierzu findet sich eine Reihe von Differenz-Reflektions-Spektroskopie (DRS) Untersuchungen aus der Gruppe von Fritz aus Jena, in denen die Absorption von sehr dünnen PTCDA Schichten unterhalb einer Monolage bis hin zu höheren Bedeckungen vermessen wurde [139–143].

Auf dem Isolator Glimmer(0001) zeigt sich bei Bedeckungen bis hin zu einer Monolage eine Absorption, die der verdünnten PTCDA/DMSO Lösung entspricht. Zwischen einer und zwei Monolagen erfolgt ein sehr abrupter Übergang zu einem Spektrum, das einer weiter ausgedehnten exzitonischen Anregung (Oligomer) zugeordnet wurde.

Auf Au(111) findet sich in der ersten Lage lediglich eine undefinierte breite Absorption, die sich in der zweiten Lage zu einem scharfen, aber energetisch leicht rotverschobenen Monomerspektrum wandelt, siehe Bild 2.14. Für zunehmende Lagendicken erfolgt ein Übergang zur Oligomerabsorption entsprechend des PTCDA auf dem Iso-

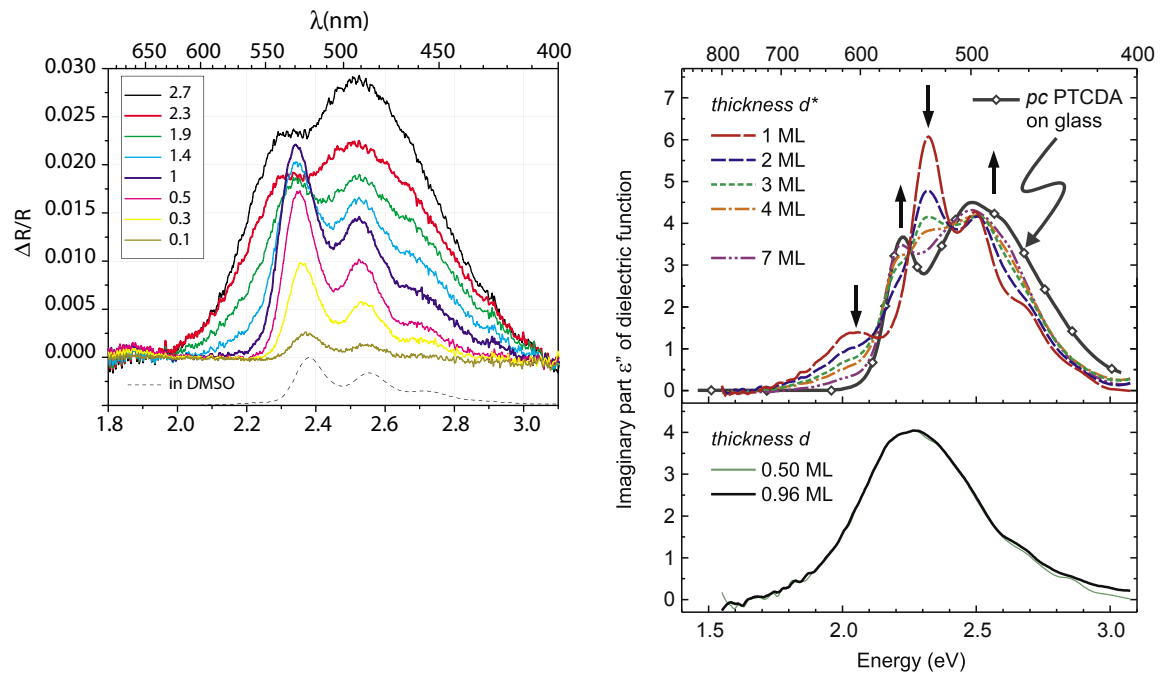


Abb. 2.14: Links: Anregungsspektren aus der Differenz-Reflektions-Spektroskopie (DRS) für steigende Schichtdicken PTCDA auf Glimmer, angegeben in ML aus [134]. Rechts: PTCDA/Au(111) aus [143]. Der Buchstabe d gibt dabei die tatsächliche Schichtdicke an, d^* ist die Dicke, die sich nach Subtraktion der optisch abweichenden ersten Lage ergibt. Im hier verwendeten Sprachgebrauch müsste $1+d^*$ addiert werden, um die diskutierten Schichtdicken zu erhalten.

lator, die bei Schichtdicken größer 4 ML die Monomeremission überdeckt. Das System PTCDA/Ag(111) [139], das hier nicht gezeigt ist, verhält sich praktisch identisch, wobei anzumerken ist, dass auch der Übergang zum Oligomerspektrum in der Absorption bei annähernd gleichen Schichtdicken wie bei PTCDA/Au(111) erfolgte.

Zur Photolumineszenzemission der dünnen Schichten auf Ag(111) und Au(111) existieren hingegen kaum Untersuchungen. Dies liegt an der extrem geringen Signalintensität, die sich aufgrund des Quenchings durch das Metall ergibt und die Messungen erheblich erschwert. In der einzigen Untersuchung der Photolumineszenz dünnster Schichten, in der Signale von Dicken bis hinab zu 3 ML PTCDA/Ag(111) aufgenommen werden konnten [127], sind leider keine Spektren gezeigt und das für den Ladungstransfer untersuchte Signal wurde über den gesamten vermessenen Energiebereich aufsummiert.

Für das Modellsystem PTCDA/Au(111) finden sich aus unbekannten Gründen auch für dickere Schichten keine PL Spektren. Dafür gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen zur PL-Emission des Volumenkristalls, zur Emission ähnlicher Schichtsysteme und insbesondere zur PL dickerer Schichten PTCDA/Ag(111), von denen die

Folgenden berücksichtigt werden: [20, 42, 66, 67, 116, 118, 133, 135–138, 144].

Obwohl die große Zahl von Veröffentlichungen ein gutes Verständnis des Systems suggeriert, finden sich teils widersprüchliche Zuweisungen der Zustände auch in neueren Veröffentlichungen. Insbesondere ist die Emission stark temperaturabhängig, was teilweise für Uneinigkeit beim Vergleich der Spektren bei unterschiedlicher Proben-temperatur gesorgt haben dürfte. Die vorliegende Arbeit folgt der Nomenklatur von Schneider *et al.* [20]. Seine Ergebnisse im relevanten Temperaturbereich des glatten Schichtwachstums sind in Abbildung 2.15 auf der rechten Seite gezeigt. Die neueren Veröffentlichungen werden aber vorrangig zur Identifizierung der Zustände herangezogen, sofern sich zuvor Unklarheiten ergeben haben.

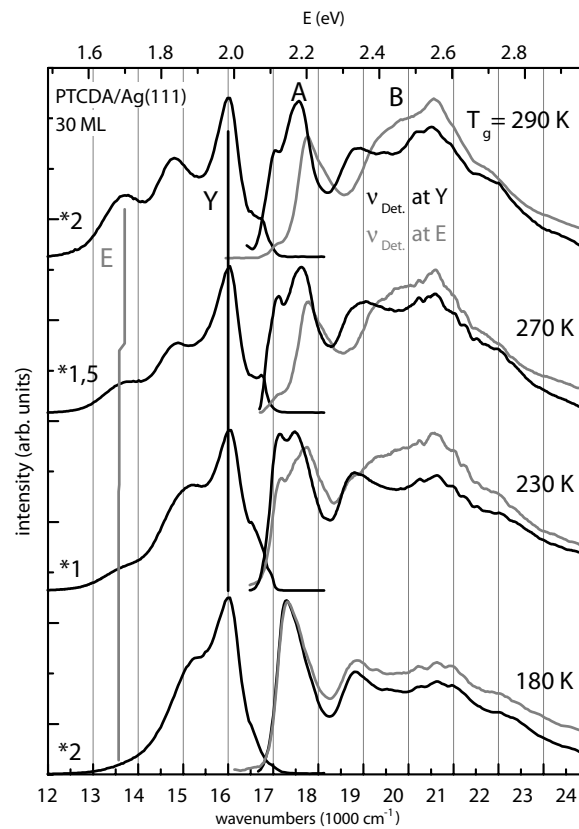


Abb. 2.15: Normierte Photolumineszenzmission- und Photolumineszenzanregungsspektren (PLE) von 30 ML dicken Schichten aus, die sich auf Ag(111) bei Wachstumstemperaturen von 180 K bis 290 K und die Messtemperatur von 20 K ergeben [20]. In der Absorptionsmessung wurde die eingestrahlte Wellenlänge variiert und die Intensität an Position E(A) und Y(B) und damit die Effektivität der Anregung dieser Zustände vermessen.

Für dickere Schichten PTCDA auf Ag(111) und für den Volumenkristall finden sich bei kleinen Temperaturen zumeist drei getrennte Ausschläge. Der mittlere Peak an Position 1.88 eV (660 nm) wird für Mischschichten im Temperaturbereich von 90 K übereinstimmend einem CT-Exziton zugeordnet (benannt Y oder CT1), wobei es allerdings strittig ist, ob die Emission beim Übergang in den Grundzustand dieses

Zustandes entsteht, oder ob es sich um den (0-1) Übergang handelt, wobei der (0-0) Übergang dann wie in Bild 2.15 zugewiesen, bei 1.97 eV (630 nm) läge. Alternativ wird die höherenergetische Emission einem weiteren CT Exziton zugeschrieben (CT2) [66, 67, 136, 137]. Die Intensität bei 1.97 eV variiert allerdings je nach Präparationsbedingungen und wird in unseren Messungen nur für sehr dicke Schichten fragwürdiger Glätte, oder getemperte Schichten mit großen Kristalliten sichtbar [144].

Strittiger ist die niederenergetische Emission E bei ca. 1.7 eV, die entweder als Nebenemission eines der CT-Exzitonen (CT2), als eine Mischung zwischen CT-Exziton und Excimeremission, oder als reine Emission eines Excimers klassifiziert wird. Vergleicht man die temperaturabhängige Emission des PTCDA Volumenkristalls mit der des ähnlichen Moleküls α -Perylen [145], von der auch die Abkürzungen für die Zustände übernommen wurden, so ließe sich die teils widersprüchliche Zuordnung mit einer empfindlichen Temperaturabhängigkeit dieser Emission, bestehend aus zwei überlagerten Zuständen erklären.

Für sehr geringe Substrattemperaturen um 5 K ist für beide Materialien eine vergleichsweise scharfe Struktur vorhanden [66, 67, 137, 145], die sich für das α -Perylen mit zunehmender Temperatur zu einer einzelnen, energetisch breiteren, langlebigeren Komponente wandelt [145]. Die Zuweisung dieser langlebigen Komponente zum Excimer erfolgt dabei aufgrund der Blauverschiebung und Verbreiterung des Zustandes, die mit wachsenden Temperaturen zu beobachten ist und laut Walker *et al.* mit einer Rechnung im Rahmen der „standard harmonic approximation“ [146] übereinstimmt.

In der Doktorarbeit von M. Leonhardt [147], findet sich eine entsprechende temperaturabhängige Serie der PL Emission des α -PTCDA von Probertemperaturen zwischen 30 K und 300 K, die zunächst eine ähnliche spektrale Änderung auch für das PTCDA aufzeigt und mit 532 nm angeregt wurde. In ergänzenden zeitaufgelösten Messungen findet sich allerdings, dass im sehr tiefen Temperaturbereich fast ausschließlich ein kurzlebige Frenkel Exziton mit Ausschlägen bei 1.85 eV und 1.7 eV sichtbar ist. Die Emission des Excimers bildet sich erst mit steigender Temperatur aus, besitzt einen langsameren Zerfall, wird im Bereich von 30 K ähnlich intensiv und zeigt erst danach die charakteristische Blauverschiebung eines Excimers. Ab ca. 140 K ist ausschließlich das Excimer sichtbar.

Die Frenkel Emissionen, die nur bei kleinen Temperaturen sichtbar sind, verschwinden hiernach bei einer Temperatur zwischen 100 und 140 K vollständig. Es findet sich im Gegensatz zum α -Perylen keine dynamische Kopplung zwischen dem Zerfall des Y Zustandes und der Füllung des Zustandes E [147].

Für β -PTCDA unbekannter Reinheit und für Mischschichten verschwindet das vorhandene Frenkel Exziton bei vergleichbarer Temperatur ebenso. Es entsteht ebenfalls eine breitere niederenergetische Emission. Von dieser bleiben aber auch für höhere Temperaturen von mehr als 200 K noch mehrere Komponenten erhalten. Dies erklärt sich im zusätzlich auftretenden CT1 Exziton, das die Frenkel Emission bereits bei 50 K überdeckt [66, 136, 137]. In der Flanke des Peaks Y ist zusätzlich nicht auszu-

schließen, dass sich ein geringer Beitrag des nicht relaxierten CT2 Exzitons (CT-nr) zusätzlich zum CT1 Exziton bei ca. 1.95 eV befindet [66, 67, 136, 137].

Die Zusammensetzung der niederenergetischen Emission bei 1.7 eV wird auch im Temperaturbereich von 50 K teilweise nicht als reines Excimer, sondern als Überlagerung der Emission des Excimers und einer Komponente des CT2 Exzitons beschrieben, dem anteilig auch die Verantwortung an der Blauverschiebung und der energetischen Verbreiterung zugesprochen werden. Allerdings ist anzumerken, dass sich die zugewiesenen Intensitäten der einzelnen Komponenten in den vier Veröffentlichungen, deren Autoren direkt zusammengearbeitet haben [66, 67, 136, 137], je nach Mess- und Auswertemethode stark unterscheiden, so dass der genaue Anteil des Exzitons oder Excimers nicht bei allen Temperaturen zu bestimmen ist.

Kapitel 3

Experimentelles

Die Experimente wurden größtenteils an der Ultrahochvakuumkammer Zapes II (Zeit-aufgelöste Photoemissions-spektroskopie II) durchgeführt, wobei im Zeitraum der Doktorarbeit erhebliche Veränderungen am etablierten Lasersystem durchgeführt und ein vollständig neuer Laseraufbau für die gezielte Anregung intermolekularer elektronischer Übergänge hinzugefügt und erfolgreich genutzt wurde. Ergänzt werden die Messungen durch Daten, die an der Zapes I im benachbarten Messraum bereits während meiner Diplomarbeit [43] entstanden und dort detailliert beschrieben sind. Die Präparationskammer und Photolumineszenzapparatur wurden dabei zur Nachbarkammer transferiert und sind somit vollständig identisch.

3.1 Zapes II

3.1.1 Ultrahochvakuumkammer

Die Ultrahochvakuumkammer der Zapes II im gleichnamigen Messraum stellt mit der darin enthaltenen Probe das Zentrum des Experimentes dar. Der modulare Aufbau ermöglicht die Herstellung der Schichtsysteme organischer Moleküle in einer Präparationskammer und die anschließende Untersuchung im abtrennbaren Messbereich, ohne dass das Ultrahochvakuum zwischenzeitlich verlassen werden muss. Der Grundaufbau wurde von Kai Schubert in seiner Doktorarbeit [148] konstruiert, die Präparationskammer ist eine Ergänzung von Christian Schwalb [42]. Ein Basisdruck von $< 5 \cdot 10^{-11}$ mbar in allen Sektionen sorgt dabei für eine ausreichend andauernde Sauberkeit der Probe. Gepumpt wird die Messkammer durch die Kombination einer Turbomolekularpumpe (HiPace 700 Turbo-Drag-Pumpe, Pfeiffer) mit Membranvorpumpe (MVP 055-3, Pfeiffer) im untersten Teil der UHV Kammer. Eine zusätzliche Titansublimationspumpe aus Eigenbaubeständen ermöglicht eine gezielte zeitweilige Veränderung der Pumpmechanik. Zwischen Turbomolekularpumpe und Messkammer befindet sich ein automatisches Plattenventil zur Trennung bei Fehlfunktion. Sofern ein Stromausfall im städtischen Stromnetz eintritt, was innerhalb der Promotionszeit mehrfach kurzzeitig aufgetreten ist, werden alle für den Vakuumverlust nötigen Elektroniken über eine unterbrechungsfreie Stromversorgung für ca. 10 min aus Bat-

terien gespeist. Die Druckmessung erfolgt über Wärmeleitungs- beziehungsweise Ionisationsvakuummeter, die an einer Granville-Phillips-307-Elektronik angeschlossen sind. Eine analog-digital Wandlung (Meilhaus Electronic) überträgt die Druckdaten an einen Messcomputer, an dem diese über eine selbstgeschriebene Software in Echtzeit dargestellt und protokolliert werden. Zur genaueren Analyse des Restgases steht ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMG511, Balzers) bereit.

Sämtliche wissenschaftliche Messungen werden in einer darüber befindlichen Ebene der Messkammer durchgeführt, die zur Abschirmung äußerer Magnetfelder, insbesondere des Erdmagnetfelds, aus μ -Metall gefertigt ist. Eine Abschirmung ist zwingend notwendig, da die untersuchten Elektronen teils eine sehr geringe Geschwindigkeit besitzen und dadurch schon durch kleine magnetische und elektrische Felder stark beeinflusst würden.

Angeschlossen an die μ -Metall Ummantelung ist ein hemisphärischer 5-Kanal Channel-tron-Elektronenanalysator (HSA 150, VSW), dessen technische Möglichkeiten in der Dissertation von Dr. Berthold [149] sehr detailliert beschrieben wurden. In der vorliegenden Arbeit wird dieser im „fixed analyzer transmission Modus“ mit einer Passenergie von 25 eV für die Untersuchung mittels Röntgenstrahlung oder mit 2.5 eV für optisch emittierte Elektronen verwendet, wodurch eine praktische Energieauflösung bis ca. 26 meV erreicht werden kann. Im Falle eines geringen Gesamtsignals besteht die Möglichkeit, den Eintrittsspalt des Detektors zu vergrößern, was zu einer Verschlechterung der Energieauflösung auf ca. 65 meV, aber erheblicher Zunahme der Zählrate führt. Da der Vorteil einer hohen Energieauflösung in den folgenden Experimenten selten ausgeschöpft werden muss, wird sofern nicht anders angemerkt, stets der große Spalt zur Messung verwendet. Der Aufbau mit fünf nebeneinander angeordneten Channeltron Elektronendetektoren ermöglicht die gleichzeitige Aufnahme von 5 Datenpunkten mit messparameterabhängigen energetischen Abständen. Für die Analyse mit der gewöhnlichen Passenergie von 2.5 eV beträgt die energetische Trennung jeweils 45 meV. Für sämtliche energieaufgelösten Untersuchungen werden diese Daten am Messcomputer rechnerisch um den bekannten Wert verschoben und gemittelt. In zeitabhängigen Messungen wird gewöhnlich nur das Ergebnis des mittleren Channeltron gezeigt, es ist durch die gleichzeitige Aufnahme an mehreren Energiepositionen aber stets die Information über einen Energiebereich von 225 meV vorhanden. Die Dynamik dieses Detektors ist durch die eindimensionale Datenaufnahme mit einzelnen Channeltrons sehr groß und ermöglicht Zählraten zwischen 0 und 10^6 Ereignisse pro Sekunde (counts/s) bei einem Untergrund von 0 – 1 counts/s.

Zur Anregung für die Elektronenemission steht neben den unten beschriebene Lasersystemen eine Röntgenquelle (XR50, Specs) mit Magnesium und Aluminiumanode für die XPS zur Verfügung. Dem Halbkugelanalysator gegenüberliegend befindet sich, wie in der Skizze 3.2 dargestellt, eine LEED-Optik (engl.: Low energy electron diffraction) für die Strukturuntersuchung mittels Beugung niederenergetischer Elektronen.

Die LEED-Experimente am Silbersubstrat wurden mit einer herkömmlichen LEED-

Optik mit Phosphorschirm ohne Vorverstärkung (Spectralead, Omicron) durchgeführt. Zu Beginn der Messungen am Goldsubstrat wurde diese speziell für die bessere Untersuchung organischer Schichten durch ein System mit doppelter Mikrokanalplatte (MCP) (OCI, BDL800IR MCP2) ersetzt. Der auf die Probe eintreffende Elektronenstrom von ca. 1.5 mA, der im herkömmlichen LEED für einen ausreichenden Bildkontrast nötig ist, sorgt für eine Zerstörung der organischen Schichten innerhalb kürzester Zeit. Dies zeigt sich beim Betrachten des Beugungsbildes mit dem bloßen Auge innerhalb weniger Sekunden. Der Kontrast und die Schärfe der Beugungsmaxima nehmen deutlich ab und eine Messung wird erst durch das Verschieben der Probe und dem damit einhergehenden Wandern des Elektronenstrahls über die Probe während der Belichtung möglich. Hierdurch ist die Justage und anschließende Bildaufnahme erheblich erschwert und die anschließende Untersuchung der zerstörten Oberfläche mit anderen Methoden nicht mehr sinnvoll. Das MCP-LEED hingegen ermöglicht durch die starke Vorverstärkung der an der Oberfläche zurückgestreuten Elektronen und des dadurch sehr geringen nutzbaren Stroms einfallender Elektronen von wenigen pA eine um mehrere Größenordnung längere Messzeit und dadurch deutlich hochwertigere und aussagekräftigere Messergebnisse. Bei der Untersuchung von PTCDA/Au(111) konnte auch nach der Bestrahlungszeit von über einer Stunde keinerlei Abnahme der Bildqualität beobachtet werden.

3.1.2 Präparationskammer und Probenmanipulator

In der höchsten Ebene der ZAPES II befindet sich die Präparationskammer, die mit einem handbetriebenen Plattenventil von der Hauptkammer getrennt werden kann, um die empfindlichen Messgeräte während der Probenpräparation vor umherfliegenden Molekülen und den daraus unter elektrischer Hochspannung entstehenden Kohlenwasserstoffen zu schützen. An diese Präparationskammer ist eine sogenannte Sputtergun (IQE 11/35, Ion Source, Specs) zur Probenreinigung mittels Kathodenzerstäubung und daran ein Gasdosiersystem angeschlossen, mit dem unter anderem auch Argongas in hoher Reinheit zur Sputtergun geleitet werden kann.

Zusätzlich sind vier CF40 Flansche vorhanden, an denen hinter handbetriebenen Plattenventilen im laufenden Betrieb weitere Präparationsgeräte angeflanscht werden können. Die Schichtpräparation erfolgt über angeschlossene Molekularverdampfer mittels Molekularstrahlepitaxie (engl.: organic molecular beam epitaxy, OMBE).

Für die Bedampfung mit PTCDA wird zumeist der aus Würzburg stammende Verdampfer verwendet, der bereits in den Untersuchungen von Christian Schwalb [42] genutzt und beschrieben wurde. In diesem wird in einer massiven Knudsenzelle aus Kupfer das organische Molekül in einem Glastiegel gelagert. Durch die filigrane Wicklung eines Tantalfilamentes innerhalb der Kupferwandung lässt sich dieser zwar etwas träge, aber sehr gleichmäßig beheizen und stellt damit konstante Verdampfungsraten

zur Verfügung. Ein weiterer Verdampfer wurde von Dennis Noll während seiner Masterarbeit zur Herstellung von PTCDA - Kupferphthalocyanin (CuPc) Stapelschichten [150] hinzugefügt und ermöglicht die gleichzeitige Verdampfung zweier Molekülsorten. Aufgrund der weniger gleichmäßigen Verdampfungsraten fand dieser allerdings für die Präparation der reinen PTCDA Schichten selten Verwendung. Beide Verdampfer werden jeweils durch eine externe Turbomolekularpumpe (HiPace 80, Pfeiffer) mit Anschluss an eine im Keller befindlichen Drehschieberpumpe evakuiert.

Optional kann im Betrieb ein Transfersystem angeflanscht werden, das durch ein im Rahmen der Doktorarbeit gefertigtes Schleusensystem den Wechsel der gesamten Probe innerhalb der Kammer erlaubt, ohne die UHV Bedingungen beeinträchtigen zu müssen.

Die Positionierung der Probe und der Wechsel zwischen den Kammerebenen erfolgt mittels eines 4-Achsen-Manipulators (Omniax MX-Series, VG), dessen differenziell gepumpte Drehdurchführung mit der Drehschieberpumpe im Keller evakuiert wird. Dieser ermöglicht die Bewegung in der Messebene, die Höhenverstellung in Z-Richtung sowie die Drehung um die Z-Achse.

Als Substrat wurden für die mit grünem Laser angeregten Transfermessungen auf Ag(111) eine scheibenförmige Probengeometrie verwendet. Für die Messungen auf Silber mit der Anregung von 3.1 eV und für sämtliche Messungen am Gold fand der Wechsel auf eine hutförmige Probengeometrie statt, um die Proben auf einem Tischchen mittels des Transfersystems schleusen zu können.

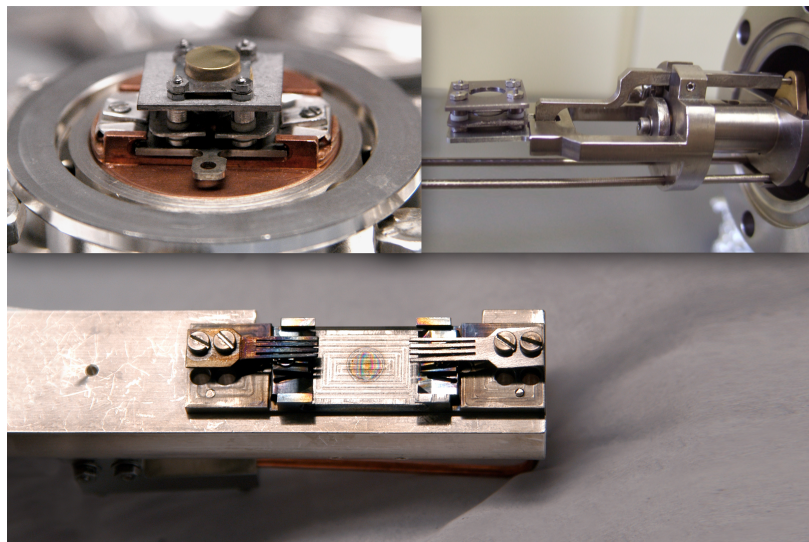


Abb. 3.1: Oben links: Au(111) Hutprobe bei der Zwischenlagerung außerhalb der UHV Kammer zusammen mit dem Transfertischchen. Rechts ist der Transferarm mit Führung und Drehmechanismus zur Fixierung abgebildet. Darunter befindet sich der Manipulatorkopf mit Klemmmechanismus und Molybdänbesen zur Kontaktierung des Tischchens.

Bei der Konstruktion dieses Transfersystems haben wir uns an einem ähnlichen Mechanismus orientiert, der am benachbarten Rastertunnelmikroskop Verwendung findet und dessen Probenstischchen daher kompatibel sind [151]. In Abbildung 3.1 ist die gehaltene Au(111) Probe oben Links im Zustand der Zwischenlagerung außerhalb der UHV Kammer gezeigt. Diese ist auf einem Haltetischchen aus Molybdän, Tantal und Keramik festgeklemmt und kann nach dem Evakuieren eines Schleusenbereiches über den daneben gezeigten Transferarm auf den Kopf des Manipulators geschoben und fixiert werden. Dieser Manipulatorkopf besteht aus amorphem Silber und wird mittels einer Saphirscheibe zur elektrischen Isolation bei gleichzeitig effektivem Wärmetransport an den gekühlten Kupferblock des Manipulators angeschraubt. Das Probenstischchen besitzt neben der unteren und leitend verbundenen oberen Ebene, auf der die Edelmetallprobe aufliegt, eine isolierte Zwischenebene, auf der ein gewendelter Wolframdraht als Filamentheizung fungiert. Diese Heizung wird mit den unten ersichtlichen Molybdänbesen kontaktiert.

Ein Transfer des Thermoelementes (Typ-K, NiCr-NiAl) zur Temperaturmessung ist konstruktionsbedingt nicht vorgesehen, es besteht allerdings die Möglichkeit, beim ersten Einbau vor dem Ausheizen der Gesamtkammer ein Thermoelement zu platzieren, die Heizzyklen zu kalibrieren und das Thermoelement bei einem anfallenden Transfer kontrolliert abzureißen. Für die vorgestellten Messungen war allerdings stets ein Thermoelement zwischen der Hutkrempe der Probe und der Deckplatte eingeklemmt. Die angegebenen Temperaturen sind daher stets direkt gemessen. Durch direktes Einfüllen von flüssigem Stickstoff in den Manipulator und dessen Verdampfen bei Normaldruck werden bei beiden Probengeometrien Minimaltemperaturen von ca. 88 K auf der Oberfläche bzw. der Seite der Metallprobe erreicht.

3.1.3 Photolumineszenzdetektion

Neben der Untersuchung der durch den Photoeffekt emittierten bzw. elastisch gestreuten Elektronen steht als weitere Analyseverfahren ein Aufbau für die energieaufgelöste PL und zeitaufgelöste PL (TRPL) zur Verfügung. Dieser ist, wie in [43] beschrieben, als ein nach innen gestülptes BK7-Fenster an einem UHV dichten Edelstahlrohr ausgeführt, in das von außen ein beliebiges Linsensystem bis zu einem Durchmesser von 2.5 cm geschoben werden kann. Dieser grundlegend sehr einfache Aufbau ermöglicht es, eine achromatische Linse mit 3 cm Brennweite bis auf einen Abstand von nur 2 cm an die im UHV befindliche Probe anzunähern und dadurch einen sehr großen Raumwinkel von mehr als 11 % des Halbraumes über dem emittierten Licht abzudecken. Die hierdurch gewonnene hohe Photonenausbeute und damit sehr hohe Signalempfindlichkeit ist für die folgenden Messungen der teilweise signalschwachen PL dringend notwendig. Die Probe wird für die Messung um 88° zur Z-Achse gedreht, so dass sich ein Winkel des einfallenden Laserstrahls von 16° zur Probennormalen ergibt. Die Messung erfolgt dann unter einem Winkel von 56° zur Oberflächennorma-

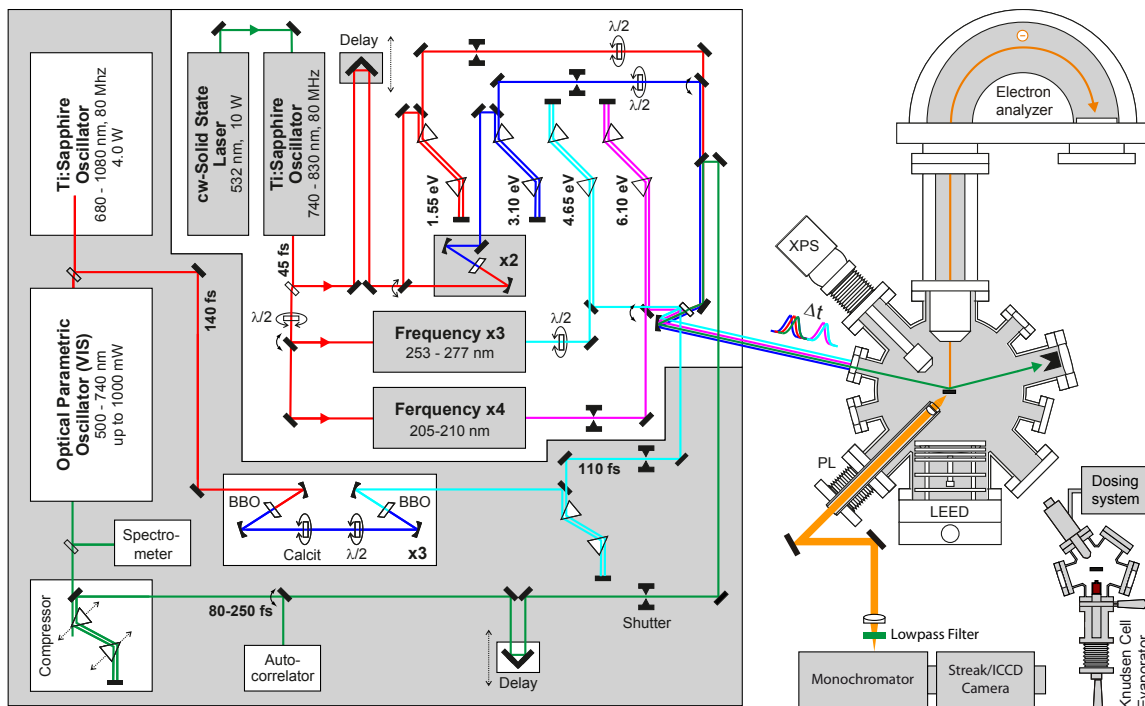


Abb. 3.2: Darstellung eines horizontalen Schnitts durch den Messbereich der Hauptkammer und den abtrennbaren Präparationsbereich sowie beider unabhängiger Lasersysteme der ZAPES II Versuchsanlage. Die zehn Flansche der Hauptkammer sind gleichmäßig um jeweils 36° zueinander versetzt, wodurch die Geometrie des Lasers und der Probe für die verschiedenen Analysemethoden direkt abgeleitet werden kann.

len und der spekulare Laserreflex wird an einer schwarz eloxierten Halterung für die Sammellinse kontrolliert absorbiert.

Das gesammelte Lumineszenzlicht wird in einem kollimierten Strahl über zwei Silberspiegel zu einer Fokussierlinse geleitet (Achromat, 7.5 cm Brennweite, Thorlabs) und anschließend durch einen dielektrischen Tiefpaßfilter zur Unterdrückung des diffus gestreuten Laserstrahls in das Spektrometer eingekoppelt. Bei Anregung mit 3.10 eV wird ein Filter mit einer Grenzwellenlänge von 570 nm verwendet (570ALP, Laser Components), für die Anregung mit 2.37 eV wird ein Filter mit Grenzfrequenz von 550 nm (FELH0550, Thorlabs) genutzt.

Die spektrale Auffächerung und die Datenaufnahme erfolgt bei der energieaufgelösten Messung über eine „Intensified charge-coupled device Kamera“ (ICCD-Kamera, iStar 720, Andor Technology) und den passenden Spektrographen (Shamrock SR-303i, Andor Technology). Eine Fensterung der Messung kann bei diesem Aufbau aufgrund der im Vergleich zur Schaltzeit der Kamera höheren Repetitionsrate des Lasers von 80 MHz nicht erfolgen. Aus diesem Grund werden sämtliche Lichtquellen im Labor soweit möglich während der Messung abgeschaltet oder abgedeckt. Dieses Vorgehen wird auch bei den zeitaufgelösten Messungen beibehalten.

Für diese TRPL Untersuchungen wird die ICCD-Kamera durch eine Streak-Kamera (Synchroscan FESCA C6860, Hamamatsu), im deutschen Sprachgebrauch findet sich sehr selten die Bezeichnung Schmierbildkamera für diese Geräteklasse, mit dem für 80 MHz geeigneten Streak-Modul M6861 und einem Spektrographen in Czerny-Turner Konfiguration ersetzt. Die Datenaufnahme dieser zeitlich hochaufgelösten Messungen wird über ein Startsignal (Trigger) gesteuert, das durch eine externe Photodiode erzeugt und über eine Elektronik passend zum eintreffenden Lichtimpuls verzögert wird. Die höchstmögliche Zeitauflösung dieses Aufbaus betrug je nach eingesetztem Lasersystem und damit verbundener Qualität des Triggersignals zwischen 0.7 ps und 1.2 ps. Die Kalibrierung der Energieskala erfolgte bei beiden Aufbauten regelmäßig manuell mittels einer spektral bekannten Quecksilberdampfampe (Hg(Ar), Model 6035, Newport).

3.1.4 Lasersystem Tsunami

Der optische Aufbau der Zapes II (Abbildung 3.2) stellt zwei unabhängige Lasersysteme zur Verfügung. Der schon zu Beginn der Experimentierphase bestehende Zweig basiert auf einem konventionellen Titan-Saphir Oszillator (Ti:Sa). Ein neuer Aufbau wurde im Laufe der Messzeit hinzugefügt, der das Prinzip des optisch parametrischen Oszillators (OPO) nutzt, um einen deutlich größeren Durchstimmbereich der Laserwellenlänge unabhängig vom Zweitstrahl zu erhalten.

Die zugänglichen Laserwellenlängen des Tsunami Aufbaus sind durch die Energie der fundamentalen Emission des Ti:Sa Oszillators (Tsunami, Spectra Physics) festgelegt, der von einem Nd:YVO₄-Festkörperlaser (VERDI-V10, Coherent) mit einer Leistung von 7.5 W gepumpt wird. Dieser ist im Energiebereich zwischen 1.49 eV und 1.68 eV (830-740 nm) durchstimmbar und erzeugt Impulse von 45 fs Zeitdauer (FWHM des gaußförmigen Profiles) und maximal 14 nJ Impulsenergie (1.1 W als Dauerstrichleistung (engl.: continuous wave, cw)). Die Repetitionsrate beträgt sehr exakt 80.0 MHz. Um die Frequenz präzise auf diesen Wert einzustellen, wurde die Kavität des Tsunami im Vergleich zum vorherigen Aufbau um 4.9 cm verkürzt, wozu die Sonderanfertigung eines Spiegelhalters in der hauseigenen Werkstatt erfolgte. Die Frequenzanpassung war für die Kompatibilität zur Elektronik der Streak-Kamera nötig, deren Triggermechanismus eine Repetitionsfrequenz von $80 \text{ MHz} \pm 0.2 \text{ MHz}$ benötigt.

Der fundamentale Strahl wird per Strahlteiler in zwei gleiche Teile aufgeteilt, wobei ein Teil in einem kommerziell erhältlichen Frequenzverdreifacher (Tripler, Inrad Model 5-050, Ultrafast Harmonic System) zunächst in einem nichtlinearen optischen Prozess frequenzverdoppelt und dann wahlweise ausgekoppelt oder erneut mit einem verbliebenen Rest der Fundamentalwellenlänge gemischt wird, wobei eine Wellenlänge im ultravioletten Spektralbereich entsteht. Alternativ steht daneben ein weiterer Inrad-Tripler bereit, mit dem alternativ die vierfache harmonische Frequenz erzeugt

werden kann. Diese Möglichkeit wurde in der folgenden Arbeit jedoch nicht genutzt.

Die zweite Strahlhälfte durchläuft eine Verzögerungsstrecke, die durch die Veränderung des zurückgelegten Weges mittels Schrittmotor den roten Laserimpuls gegenüber dem frequenzvervielfachten Impuls verzögert. Anschließend kann dieser rote Impuls entweder direkt für die Messung verwendet, oder in einen Typ-I Bariumborat-Kristall (BBO) zur Frequenzverdopplung gesendet werden.

Sämtliche Strahlen durchlaufen nach der Frequenzanpassung jeweils einen sogenannten Prismenkompressor, in dem die Dispersion in der Luft und im Eintrittsfenster der UHV Kammer durch eine entgegengesetzte Dispersion ausgeglichen wird, um die sehr kurzen Impulsdauern beizubehalten. Die geteilten Strahlen werden anschließend kollinear überlagert und mit einem Hohlspiegel mit 50 cm Brennweite durch ein Quarzglasfenster auf die Probe fokussiert. Die Spotgröße beträgt dabei ca. $80\ \mu\text{m}$, der Strahl trifft bei der Photoemission unter 72° zur Normalen auf die Probe auf, für die Lumineszenzmessung wird ein Winkel von ca. 16° zur Probennormalen verwendet. Typische Laserparameter, die oft für die folgenden Messungen am Silber genutzt wurden, basieren auf der Fundamentalwellenlänge von 795 nm (1.56 eV, 50 fs, 400 mW, 5 nJ). Die Parameter wurden jeweils vor dem Einkoppelfenster, oder sofern möglich direkt auf der Probe, gemessen. Die Zeitdauern der optisch sichtbaren Strahlen stammen aus Autokorrelationsmessungen, die UV-Impulsdauer wird über die Auswertung der Kreuzkorrelation aus zeitabhängigen 2PPE Messungen eines bekannten Zustandes und bei bekannter Impulsdauer des Zweitstrahls bestimmt. Die exakten Wellenlängen lassen sich per Spektrometer (SD-1000, Ocean Optics) vermessen.

Als blauer Strahl wird der frequenzverdoppelte Zweig bezeichnet, der eine Wellenlänge von 400 nm besitzt (3.10 eV, 80 fs, 35 mW, 0.38 nJ). Der ultraviolette Laser besitzt typischerweise eine Energie von 268 nm (4.63 eV, 70 fs, 13 mW, 0.1 nJ).

Die Wahl dieses Lasersystems zu Beginn der Messungen erfolgte aufgrund der hohen Repetitionsrate des Systems in Verbindung mit der kurzen Impulsdauer. Hierdurch werden die oben angeführten sehr kleinen Impulsenergien erreicht, die das Risiko einer verfälschten Messung durch Raumladungseffekte vermindern und dennoch im zeitlichen Mittel hohe Zählraten ermöglichen.

3.1.5 Lasersystem OPO

Das zweite Lasersystem wurde im Laufe der hier vorgestellten Untersuchung von Herrn Jonas Zimmermann als Teil seiner Masterarbeit aufgebaut [152]. Ziel dieses neuen Aufbaus war es, einen deutlich größeren Durchstimmbereich der Photonenenergien zu erhalten, die sich darüber hinaus unabhängig vom UV Zweitstrahl verändern lässt, um gezielt optisch induzierte Übergänge in organischen Halbleitern anzuregen. Die hohe Repetitionsfrequenz sollte dabei aus zuvor genannten Gründen und für die Kompatibilität zur Streak-Kamera beibehalten werden.

Um dies zu ermöglichen, wird das Prinzip des Optisch parametrischen Oszillators

(OPO) genutzt. Ein Ti:Sa Oszillator (Chameleon Ultra II, Coherent) dient als Energiequelle, der wiederum von einem Nd:YVO₄-Festkörperlaser (VERDI-V18, Coherent) gepumpt wird. Dieser emittiert eine der Tsunamiemission ähnliche Fundamentalwellenlänge im roten Spektralbereich zwischen 700 nm und 950 nm. Eine typische Emission mit Zentralwellenlänge von 800 nm (1.55 eV) besitzt dabei eine Zeitdauer von 140 fs, eine mittlere Leistung von 4 W und eine Impulsenergie von 42 nJ. Im Vergleich zum vorherigen Laseraufbau erfolgt die Frequenzänderung durch einen computergesteuerten Algorithmus, der die optischen Elemente piezo- und schrittmotorgesteuert optimiert.

Von dieser Emission wird nach einem 80:20 Strahlteiler der kleinere Anteil in einem selbst konstruierten zweistufigen nichtlinearen Prozess frequenzverdreifacht. Zunächst erfolgt die Verdopplung in einem BBO Kristall. Nach einer Kompensation des zeitlichen Versatzes durch eine verkippbare Calcitplatte kann die Polarisationsdrehung in einer $\lambda/2$ Platte ausgeglichen werden, mit der sich gleichzeitig die UV Leistung anpassen lässt. Anschließend wird in einem weiteren BBO die doppelte Frequenz mit Resten der Fundamentalen gemischt und dadurch frequenzverdreifacht. Der Aufbau mit der Calcitplatte wurde gewählt, um eine einfache Kompensation im gesamten Durchstimmbereich des Lasers zu ermöglichen. Nach Kompensation der Dispersion im Prismenkompressor erhält man einen Strahl von typischerweise 110 fs Impulsdauer, ca. 800 mW cw-Leistung und einer wählbaren Energie zwischen 360 nm und 227 nm (3.44 eV – 5.47 eV).

Der 80 % Anteil nach dem Strahlteiler wird in den OPO (OPO, APE-Berlin) eingekoppelt. Dieser nutzt die parametrische Generation in einem periodisch gepolten Kristall und erzeugt Wellenlängen zwischen 1000 und 1600 nm (1.24 eV – 0.77 eV), die anschließend in einem Lithiumtriborat-Kristall (LBO) frequenzverdoppelt werden. Am Ausgang des OPO können durch Wahl der Kristalltemperatur, Kristallposition und Resonatorlänge Wellenlängen zwischen 500 und 730 nm (2.48 eV – 1.70 eV) bei einer frequenzabhängigen Leistung zwischen 20 und 800 mW eingestellt werden. Der folgende Prismenkompressor wird mit zwei Schrittmotoren justiert, mit denen die Position der einzelnen Prismen reproduzierbar eingestellt werden kann. Die Impulsdauer nach Dispersionsausgleich ist dabei stark von der gewünschten Laserfrequenz abhängig und variiert typischerweise zwischen 100 und 250 fs. Die spektrale Strahlcharakterisierung erfolgt dabei permanent in einem dem OPO zugehörigen Spektrometer, eine zusätzliche zeitabhängige Betrachtung kann durch Umklappen eines einzelnen Spiegels im Autokorrelator (Auto-Correlator Mini, APE) erfolgen. Die Verzögerungsstrecke mit Linearvershub (ATS100-50, Aerotech) ist hinter dem OPO positioniert.

Nachfolgend werden der UV- und OPO-Strahl analog zum Tsunamiauflauf überlagert und mit dem oben beschriebenen Fokusspiegel in die Vakuumkammer eingekoppelt. Der Wechsel zwischen dem älteren und dem OPO Lasersystem erfolgt dabei durch einfaches Umlegen zweier Klappspiegel. Der variable Frequenzbereich der Laserstrahlung des OPO stellt eine deutliche Verbesserung des ZAPES II Lasersystems

dar, erleichtert alle energieabhängigen Untersuchungen erheblich und ermöglicht eine ganze Reihe neuer Experimente. Das ältere Lasersystem wird allerdings aufgrund der höheren Zeitauflösung und größeren UV Laserleistung weiterhin für spezielle Messserien genutzt.

Eine weitere Ergänzung des optischen Aufbaus wurde zusammen mit Herrn Jonas Kanngießer im Zuge seiner Bachelorarbeit hinzugefügt. Herr Kanngießer hat die Elektronik für zwei Shutter konzipiert und für deren Nutzung die Steuersoftware für den Halbkugelanalysator weiterentwickelt, wodurch sich die Laserstrahlen nun periodisch blockieren lassen. Durch eine Messfolgen, bei der beide Laserfarben gleichzeitig und nachfolgend jeweils nur eine Farbe auf die Probenoberfläche trifft, lässt sich durch Differenzbildung das Signal der Zweifarben-Photoemission von allen Prozessen unterscheiden, die lediglich durch Photonen einer Farbe hervorgerufen werden. Zustände nahe der niederenergetischen Abschnittskante, die zuvor durch die UV-Einphotonenphotoemission mit einem um mehrere Größenordnungen stärkeren Signal überstrahlt wurden, sind mit dem Shuttersystem als eigenständige Peaks sichtbar und werden in der Signalqualität lediglich durch das unvermeidliche statistische Rauschen des großen Untergrundsignals eingeschränkt.

Der Nachteil dieser Methode besteht allerdings in der deutlich erhöhten Messzeit. Es hat sich aber gezeigt, dass gerade bei Messungen an organischen Schichtsystemen, mit Zuständen, deren Endzustandsenergien oftmals dicht an der niederenergetischen Abschnittskante liegen, der Vorteil des Informationsgewinns die längere Messdauer deutlich aufwiegt. Die Diskriminierung der Einfarbensignale durch die Shutter wurde daher für beide Laseraufbauten nur noch unter besonderen Umständen ausgeschaltet.

Ein vorangehender Aufbau mit einem Pulsformer (engl.: Chopper), der zu einem im Vergleich mit den Shuttern noch schnelleren Umschalten der Laserzustände diente, wurde zeitweise im Tsunami Lasersystem genutzt und ist in den kommenden Messungen teilweise als „chopped Signal“ gezeigt. Aufgrund der aufwendigeren Auswertelektronik, die zusätzliche Photonen-zähler oder wahlweise Trägerfrequenzverstärker (engl.: Lock-In Amplifier) benötigte, aber keinen erkennbaren Vorteil in der Signalqualität erkennen ließ, wurde dieses Prinzip im OPO Aufbau nicht mehr verwendet.

3.2 Probenpräparation

Im folgenden Abschnitt wird die Säuberung der Ag(111) und Au(111) Oberfläche vorgestellt und der anschließende Wachstumsprozess der PTCDA Schichten einschließlich des genutzten Molekularverdampfers beschrieben. Die Herstellung der wohlgeordneten organischen Schichten erfolgt nach ausführlicher Optimierung der Vorgehensweise letztendlich mit immer gleichen Parametern. Dabei wird für jede untersuchte Schichtdicke stets mit einem vollständig gereinigten Substrat begonnen und das anschlie-

ßende Wachstumsergebnis nicht länger als 24 Stunden für die Messungen verwendet, sofern dies nicht explizit angemerkt ist. Die Charakterisierung der Schichtqualität und Homogenität ist dabei von entscheidender Wichtigkeit für die Verlässlichkeit der schichtdickenabhängigen Messungen.

3.2.1 Reinigung der Ag(111) und Au(111) Einkristalle

Die Präparation beginnt mit der Reinigung und Glättung der metallischen Einkristalle auf mikroskopischen und makroskopischen Größenskalen. Insgesamt kommen drei Proben zum Einsatz. Der scheibenförmige Ag(111) Kristall mit 10 mm Durchmesser und einer Dicke von etwa 2 mm, der für die Messungen mit grüner Laseranregung verwendet wird, stammt vom Fachbereich Physik der Julius-Maximilian-Universität in Würzburg und wurde dort geschnitten und poliert. Dies ist der Kristall, der in den vorangehenden Untersuchungen von Herrn Manuel Marks [56] und Christian Schwalb [42] verwendet und einschließlich der Probenhalterung genau beschrieben worden ist.

Die folgenden Messserien mit blauer Anregung des Ag(111) und sämtliche Untersuchungen auf der Au(111) Oberfläche, verwenden Einkristalle mit hutförmiger Probengeometrie (Mateck Ag(111)/Au(111), k005 in der Reinheit 5N mit Politur $< 0.03 \mu\text{m}$ und Orientierungsgenauigkeit $< 0.1^\circ$) um die Proben auf dem hinzugefügten Schleusensystem einsetzen zu können. Die Präparation aller drei Proben erfolgt vollständig identisch, wobei sich die bewährten Parameter für die Silberoberfläche auch als ideal für die Goldoberfläche erwiesen haben. Des Weiteren konnten mit allen verwendeten Charakterisierungsmethoden keinerlei Unterschiede in der Qualität der beiden gereinigten Silberproben festgestellt werden.

Die Säuberung erfolgt über eine Kombination von mechanischem Abtrag der degradierten Oberfläche durch Argonionenbeschuss (engl.: Sputtern) und Aufheizen der gesamten Probe (engl.: Annealing), um unerwünschte Atome zu desorbieren und entstandene mikroskopische Rauigkeiten der Oberfläche zu glätten. Begonnen wird ein Reinigungszyklus jeweils durch Aufheizen der Probe auf 773 K. Die Heizung erfolgt in allen Fällen durch ein stromdurchflossenes Wolframfilament nahe der Probenrückseite. Diese Erwärmung sorgt für eine Desorption des Großteils der zuvor absorbierten organischen Moleküle, einschließlich einzelner Kohlenstoffatome und stellt sozusagen die Grundreinigung der Probe sicher.

Nach dem Aufrechterhalten der Temperatur für 5 min, wird diese auf 373 K abgesenkt und anschließend für 15 min mit einem Strom von $4 \mu\text{A}$ und einer kinetischen Energie von 900 eV gesputtert. Hierdurch werden die obersten Lagen des Metalls und unerwünschte adsorbierte Fremdatome mechanisch abgetragen, es entsteht allerdings eine aufgeraute Oberfläche, die sich insbesondere durch eine recht geringe Austrittsarbeit der Probe in der 2PPE Untersuchung erkennen lässt. Um die Oberfläche zu glätten, wird die Probe daher erneut für 5 min auf 773 K geheizt und anschließend langsam ($< 1 \text{ K/min}$) abgekühlt. Der Prozess des abwechselnden Heizens und Sput-

terns wiederholt sich zyklisch, bis die Probe die gewünschte Sauberkeit aufweist. Nach Einbau einer neu erworbenen Probe waren jeweils mehr als 20 Sputterzyklen nötig, bis sich eine gleichbleibende Oberflächengüte eingestellt hat. Zur Entfernung einer zuvor präparierten organischen Schicht werden typischerweise zwei Zyklen angewandt. Um beim wiederholten Sputtern keine makroskopische Rauigkeit zu erzeugen, erfolgt eine Drehung der Probe zwischen den Sputterzyklen in einem Winkelbereich von $\pm 15^\circ$ zum Ioneneinfall.

Der Erfolg der Reinigung in Bezug auf die chemische Zusammensetzung lässt sich durch eine XPS Aufnahme im Energiebereich der Hauptemission des Kohlenstoffes (C 1s) und der Hauptemission des Metalls (Ag 3d bzw. Au 4f) unter Bestrahlung der Aluminium $K\alpha$ -Linie sicherstellen. Diese Ausschnitte aus der Gesamtemission werden jeweils zum Ende der Abkühlphase jedes letzten Heizzyklus spektroskopiert. Zusätzlich erfolgt bei der Vermutung von weiteren Verunreinigungen die Aufnahme von zeitaufwändigen Übersichtsspektren zur Charakterisierung des gesamten zugänglichen Energiebereichs. Der Kohlenstoffpeak hat sich dabei als empfindlichster Indikator für die Beurteilung der XPS-Daten während der Messung herausgestellt.

In Abbildung 3.6 ist die Au 4f Signalemission des sauberen Goldes zuoberst dargestellt. Es ist hier das Ergebnis zweier zufällig gewählter Messungen gezeigt, die allerdings aufgrund der beinahe identischen Signalform als eine Linie erscheinen. In der Darstellung 3.7 findet sich die minimale Emission durch Kohlenstoffatome vom weitestgehend kohlenstofffreien Gold zuunterst.

Aufgrund des deutlich höheren Rauschniveaus dieses sehr kleinen Signals sind hier die beiden an verschiedenen Tagen gemessenen Emissionen optisch unterscheidbar. Da sich das Ag(111) mit Ausnahme der absoluten Position der Hauptemissionen (Ag 3d) praktisch identisch verhält, wird auf eine Darstellung verzichtet. Eine ähnliche Abbildung der Emission des Würzburger Scheibenkristalls ist allerdings in der Doktorarbeit von Herrn Schwalb [42] auf Seite 52 zu finden.

Als weitere Charakterisierungsmethode werden die Beugungsbilder des LEED betrachtet. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.3 für beide Metalle dargestellt und zeigt durch die hohe Schärfe der Beugungsmaxima und den sehr geringen Elektronenhintergrund die langreichweitige hohe Ordnung auf der Oberfläche.

Zusätzlich zu den beiden oben genannten sehr verbreiteten Methoden der Oberflächenuntersuchung lässt sich durch die Betrachtung der niederenergetischen Abschnittskante (engl.: Low energy cutoff) in der 2PPE die Austrittsarbeit der Probe abschätzen. Dies hat sich als sehr empfindliche und zeitsparende Methode zur Einschätzung der Oberflächenqualität herausgestellt, da sich die niederenergetische Abschnittskante in der simultanen Anzeige der fünf Channeltrons recht genau ablesen lässt, ohne dass ein Spektrum aufgenommen werden muss. In Bild 3.4 ist die Zunahme der Austrittsarbeit des Goldes von ca. 5.3 eV nach den ersten zehn Sputterzyklen auf einen stabilen Wert von 5.4 eV nach weitergehender Reinigung gezeigt. Die Proben

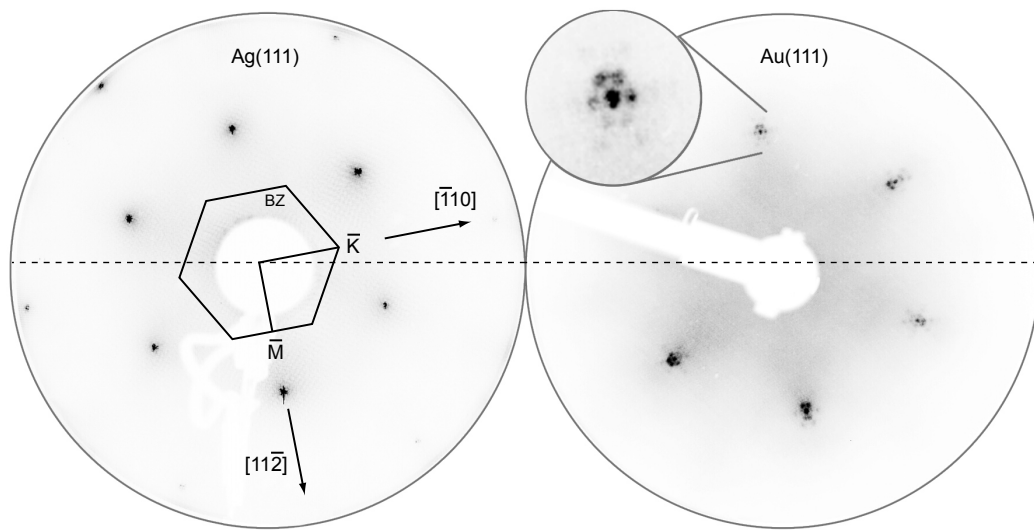


Abb. 3.3: LEED Aufnahmen der sauberen Edelmetalloberflächen. Ag(111) wurde noch mit dem konventionellen LEED System bei einer Strahlenergie von 120 eV aufgenommen. Zusätzlich sind die Hochsymmetrieachsen und die Ebene des Lasereinfalls als gestrichelte Linie eingetragen. Die Au(111) Oberfläche, aufgenommen mit dem MCP LEED bei einer Strahlenergie von 110 eV, zeigt zusätzlich zur sechszähligen Grundsymmetrie die deutlich sichtbaren Satellitenreflexe, die durch die $22 \times \sqrt{3}$ Oberflächenrekonstruktion hervorgerufen werden [108].

werden daher vor der weiteren Verwendung stets präpariert, bis eine Austrittsarbeit > 4.55 eV im Falle von Ag(111) und > 5.4 eV im Falle von Au(111) erreicht worden ist.

3.2.2 PTCDA Wachstum

Für das in-situ Wachstum der wohlgeordneten organischen Kristalle wird der in 3.1.2 beschriebene Molekularverdampfer eingesetzt. Das Molekül (zweifach gradientensublimiert, Universität Würzburg) wird in Pulverform eingefüllt und nach dem Ausheizen des Verdampfers permanent bei einer Temperatur von 100 °C gehalten, um eine nachträgliche Verschmutzung durch Restgase, insbesondere durch Wasser, zu vermindern.

Durch die gute Kenntnis der Wachstumseigenschaften, die in den Grundlagen 2.4.5 erörtert wurden, lässt sich die Schichtstruktur in Abhängigkeit von den verwendeten Präparationsparametern präzise vorhersagen. Es wird eine konstante Temperatur von 650 K genutzt, die vor Beginn des Aufdampfens zur Stabilisierung für 15 min beibehalten wird. Nach gleichzeitigem Abkühlen der Probe auf 273 K durch eine kleine Menge eingefüllten Stickstoffs, wird der Verschluss des Verdampfers für die benötigte Zeit geöffnet. Dadurch ergibt sich eine Aufdampfrate zwischen 0.45 und 0.6 ML pro Minute.

Das Ergebnis dieser Rate und Probentemperatur ist das glatttest mögliche Schicht-

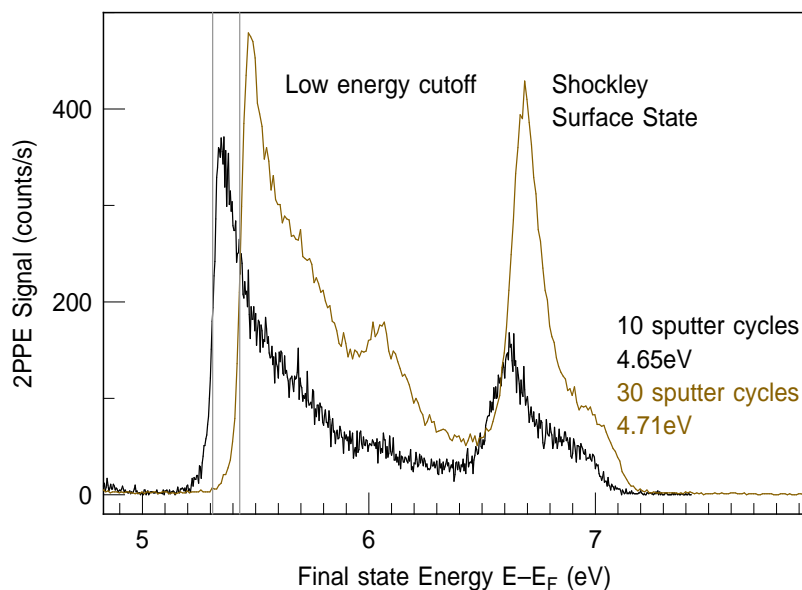


Abb. 3.4: 2PPE Aufnahme der Au(111) Probe bei Raumtemperatur zur Beurteilung der Oberflächenqualität während der Reinigung. Die veränderte Position des Shockley Oberflächenzustandes und der projizierten Fermikante ist auf die erhöhte UV Energie von 4.71 eV in der Messung nach 30 Sputterzyklen zurückzuführen, die die niederenergetische Abschnittskante allerdings nicht beeinflusst.

wachstum, bei dem nicht nur die ersten beiden Lagen entsprechend des Straski-Krastanov Wachstums geschlossen und kommensurabel aufwachsen, sondern auch die folgenden Schichten eine minimale Oberflächenrauigkeit aufweisen. Der Kristall wächst dabei in der Mischung aus α - und β -Phase. Die erwünschte Schichtdicke wird beginnend mit einer sauberen Metalloberfläche über die Öffnungszeit des Verdampfers eingestellt und stets in einem Aufdampfzyklus hergestellt. Die einzige Ausnahme in der Präparation stellt die Monolage des PTCDA auf Ag(111) dar, die durch das Aufwachsen einer dickeren Schicht > 3 ML und anschließendem Tempern bei 550 K hergestellt wird. Diese durch Desorption der dickeren Schichten entstandene wohldefinierte Monolage ist auch für die Kalibration der anschließenden Dickenbestimmung mittels XPS verwendet worden.

3.3 Schichtcharakterisierung

Um überhaupt eine systematische Untersuchung des Ladungstransfers in Abhängigkeit von der Schichtdicke durchführen zu können, ist eine nachgewiesene hohe Ordnung und die sichere Charakterisierung der aufgewachsenen Schichten von entscheidender Bedeutung. Insbesondere ist eine gleichmäßige, möglichst minimale Rauigkeit der Oberfläche auf beiden Substraten für den späteren Vergleich des Einflusses beider Metallsubstrate nötig. Neben der Verwendung bekannter Rezepte aus der oben

genannten Literatur werden die Schichten daher zusätzlich mit den vorhandenen Charakterisierungsmöglichkeiten LEED, XPS und 2PPE untersucht.

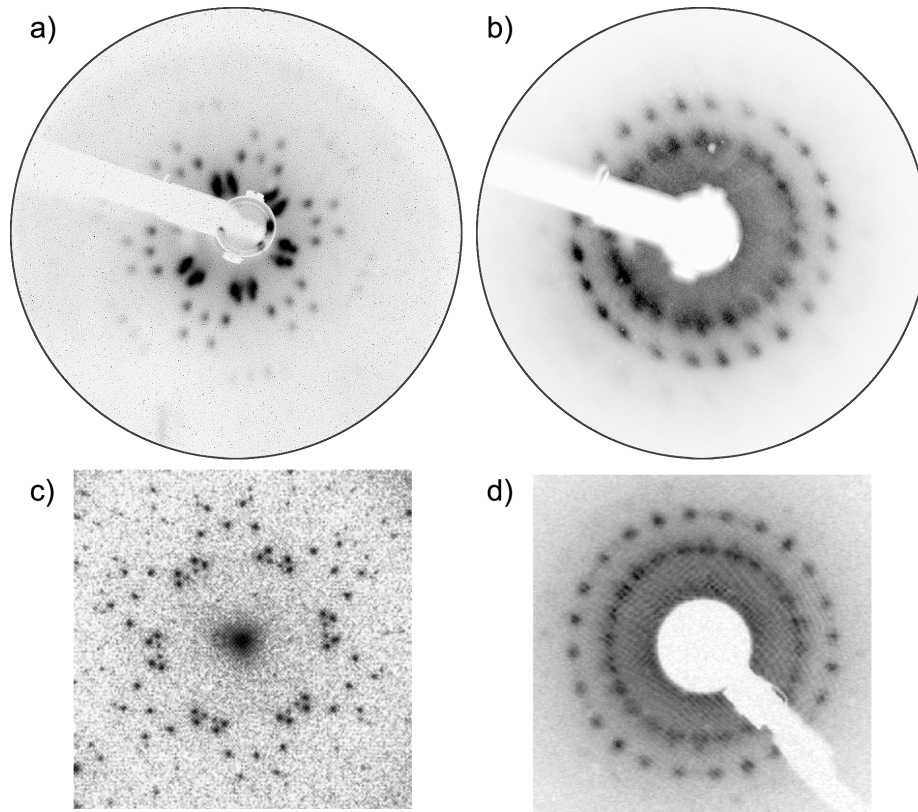


Abb. 3.5: a) MCP-LEED Aufnahmen der Monolage PTCDA auf Ag(111), aufgenommen bei 16.1 eV. b) 0.9 ML PTCDA auf Au(111) bei 25 eV. Die doppelte Zahl der Beugungsmaxima und resultierende 12 zählige Symmetrie entsteht durch die Koexistenz der H1 und H2 Phase innerhalb der Monolage [24]. c) SPA-LEED Aufnahmen der Monolage auf Ag(111) [21], die zur besseren Ansicht farblich invertiert wurde. d) Monolage bei 14.7 eV auf Au(111) von Mannsfeld *et al.* [24].

Die LEED-Bilder 3.5 geben dazu den ersten Anhaltspunkt und zeigen die Langreichweitige wohlgeordnete Struktur innerhalb der Schichten. Wie aus Aufnahmen in der Literatur zu erwarten ist, die unter den eigenen Aufnahmen abgebildet sind, ergibt sich in der ersten Lage auf Ag(111) eine sehr homogene kommensurate Ordnung, die der $\begin{pmatrix} 6 & 1 \\ -3 & 5 \end{pmatrix}$ -Überstruktur entspricht. Die sechszählige Symmetrie der Beugungsmaxima ergibt sich aus den drei möglichen Rotationsdomänen.

Auf Au(111) findet sich die erwartete zwölfzählige Symmetrie, die durch Mischung der H1 und H2 Phase hervorgerufen wird. Dickere Schichten ergeben innerhalb des Auflösungsvermögens unserer MCP-LEED Optik ebenfalls stets die zwölfzählige Symmetrie der Mischphase.

Um die Dicke der Schichten zu bestimmen, wird die homogene Absorption der XPS Emission des Metalles in den darüberliegenden organischen Schichten genutzt. Hierbei

wird das XPS Signal des bedeckten Metalls zunächst auf den Untergrund im Bereich der Bindungsenergie zwischen 67 – 70 eV (Au(111)) und 359 – 357 eV (Ag(111)) normiert, anschließend die Intensität der Emission des Ag 3d_{5/2}, beziehungsweise Au 4f_{7/2} Peaks aufintegriert und zuletzt über die Formel 3.1 mit der Emission des sauberen Metallsubstrats 3.2.1 verglichen.

$$I(d) = I_0 e^{-d/\lambda} \quad (3.1)$$

Die mittlere freie Weglänge $\lambda = 3.5$ nm bei der kinetischen Energie des Ag 3d Peaks von $E_{\text{kin}} = 1118$ eV wird über die abgeheizte und damit bekannte Monolage des PTCDA auf Silber kalibriert und liefert für mehrmals präparierte Monolagen ein sehr reproduzierbares Ergebnis mit Abweichungen kleiner 10 %. Da für die Absorption des Au 4f Peaks mit der kinetischen Energie von 1402 eV aufgrund der schwächeren Bindung der ersten Moleküllage keine entsprechende Präparation für die Kalibration möglich ist, wird hier ebenso der Wert aus den Silbermessungen verwendet. Mit der groben Abschätzung des Wertes über die Universelle Kurve [49] läge er um maximal 10 % darüber. Betrachtet man allerdings die Messpunkte oberhalb von 1 keV in einer detaillierten Erörterung zu diesem Thema [153], so ist eher die Annahme einer gleich großen mittleren Weglänge plausibel.

Um die Schichtdicke in Monolagen auszudrücken, wird der Mittelwert des Schichtebenenabstandes im Bulk PTCDA von 3.22 Å genutzt [17]. Bild 3.6 zeigt die Änderung des normierten Goldsignals für verschiedene Schichtdicken und den Integrationsbereich für die Auswertung. Das Signal wurde auf den Untergrund zwischen 67 eV und 70 eV normiert, um Abweichungen auszugleichen, die durch minimale Änderungen der Proben- und Röntgenquellenposition und durch die Alterung der Channeltrons des Elektronendetektors hervorgerufen werden könnten.

Der Auswertung liegt die Annahme zugrunde, dass die Schichten eine weitestgehend homogene Schichtdicke aufweisen, wodurch sich erst die proportionale Abhängigkeit der Formel 3.1 ergibt. Um zusätzlich zur Voraussage aus der umfangreichen Literatur einen direkten Anhaltspunkt für das gleichmäßige Schichtwachstum zu erhalten, wurden die XPS Messungen der C 1s Emission herangezogen. Die Größe dieses Ausschlags ist, anders als die Peaks der Metallsubstrate, sowohl von der absoluten Zahl der Kohlenstoffatome, als auch von der Reabsorption der Elektronen in den darüberliegenden PTCDA Schichten abhängig. Dabei wird die Emission eines Kohlenstoffatoms lediglich durch die darüberliegenden Moleküle abgeschwächt. Die Tiefe des Moleküls im Schichtsystem ist demnach für dessen Signalstärke ausschlaggebend. Es ergibt sich ein komplizierter Zusammenhang zwischen der Oberflächenrauigkeit und der Intensität des emittierten Signals [154], der Verlauf des Quotienten zwischen C 1s Signal und der Emission des Metallsubstrates hingegen ist für eine bestimmte Oberflächentextur stets identisch. In Figur 3.7 ist auf der linken Seite das auf den Untergrund unterhalb der Energie von $E = 280$ eV normierte C 1s Signal für verschiedene Präparationen des

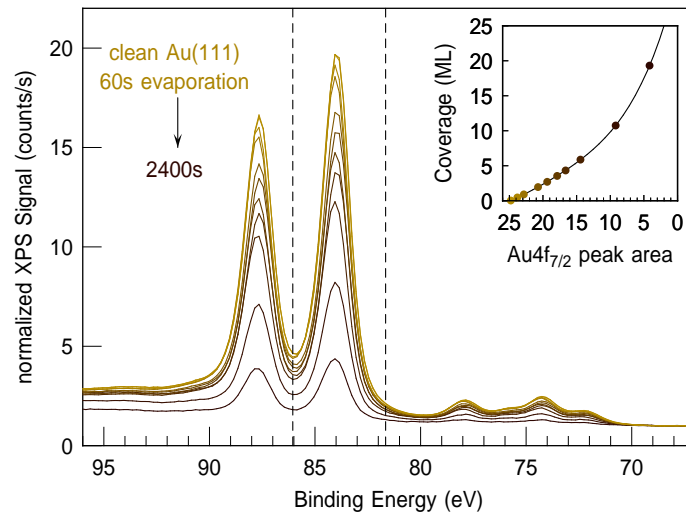


Abb. 3.6: XPS Spektren der Au 4f Emission der sauberen und mit PTCDA bedeckten Au(111) Oberfläche für verschiedene Aufdampfzeiten. Die vertikal verlaufenden gestrichelten Linien geben den Bereich um den Au 4f_{7/2} Peak wieder, dessen Intensität für die Dickenbestimmung aufintegriert wurde. Der Inset oben rechts zeigt die Kalibrationskurve, die sich für die Dickenbestimmung über die Signalabsorption gemäß Formel 3.1 ergibt.

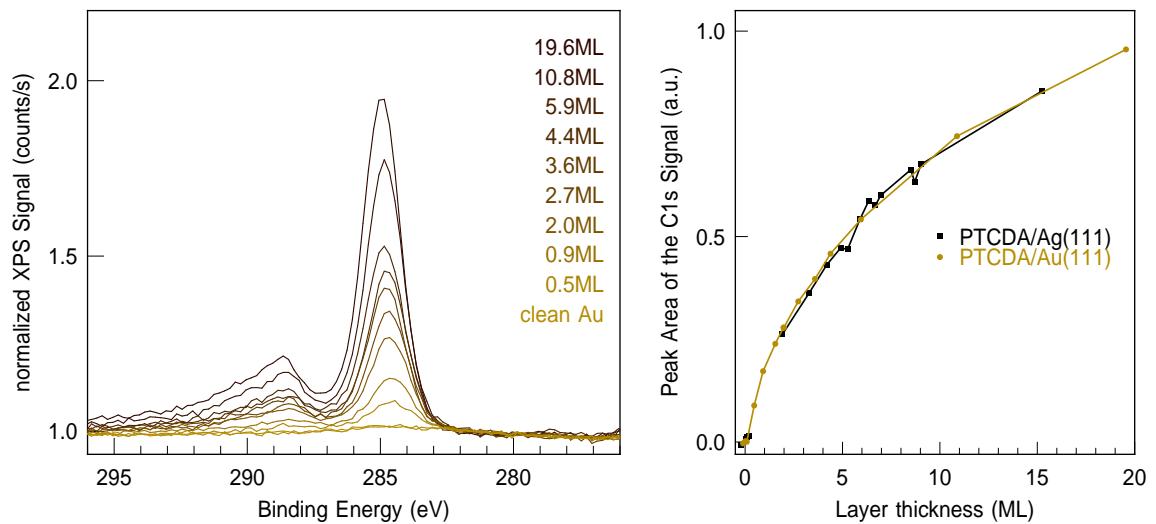


Abb. 3.7: XPS Daten der dickenabhängigen C 1s Emission auf Au(111), die zur Verifizierung des gleichartigen Schichtwachstums auf beiden Metalloberflächen herangezogen wurden. Rechts ist der auf die dickste gemessene Schicht normierte Zusammenhang zwischen der Intensität des C 1s Signals und der Schichtdicke gemäß der Auswertung im Text dargestellt.

PTCDA auf Au(111) dargestellt. Die Daten stammen aus jeweils direkt aufeinander folgenden Messungen der in Figur 3.6 dargestellten Schichten. Rechts zeigt sich der Zusammenhang zwischen C 1s Emission und der Schichtdicke, die durch die Absorption der Metallemission errechnet wurde. Dies entspricht gleichzeitig dem Verlauf des

Quotienten zwischen C 1s und Au 4f beziehungsweise Ag 3d Signalintensität.

Dieser Quotient wurde für den direkten Vergleich des Signalverlaufs beider Substrate auf die dickste gemessene Schicht normiert. Es zeigt sich ein charakteristischer, zu dicken Schichten abflachender Verlauf, der für beide Substrate im Rahmen der Messgenauigkeit identische Ergebnisse liefert. Die Gleichartigkeit auf beiden Substraten ist ein starker Indikator für eine identische Rauigkeit der Schichten auf Gold und Silber. Der im Rahmen der Messgenauigkeit identische Verlauf der Kurve beider Substrate ist ein starker Indikator für eine identische Rauigkeit der Schichten auf beiden Substraten im gesamten untersuchten Dickenbereich. Zusammenfassend konnte das aus der Literatur erwartete Schichtwachstum mit allen zur Verfügung stehenden Methoden exakt bestätigt werden. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Schichten auf Ag(111) und Au(111) eine gleiche Oberflächenrauigkeit aufweisen, wodurch der spätere direkte Vergleich der PTCDA Schichten auf Gold und Silber ermöglicht wird.

Kapitel 4

2PPE Untersuchungen

4.1 Spektral aufgelöste 2PPE

In diesem Kapitel werden zunächst die bekannten energieaufgelösten Untersuchungen der Zweiphotonen-Photoemission der sauberen und bedeckten Ag(111) Oberfläche anhand von aktuellen Daten rekapituliert und anschließend in einen Zusammenhang gebracht, der für das Verständnis der folgenden Experimente benötigt wird. In der ausführlicheren Charakterisierung des PTCDA/Au(111) Modellsystems wird eine Reihe neuer Ergebnisse aufgezeigt und der Vergleich zum Silbersubstrat gezogen. Es zeigt sich, dass in den Spektren beider mit PTCDA bedeckter Metalle eine Emission nachgewiesen werden kann, die auf den Zerfall einer intermolekularen Anregung der PTCDA Schichten zurückzuführen ist und als Verbindungsglied zu den Ergebnissen der Photolumineszenzspektroskopie dienen wird.

4.1.1 2PPE Spektren des PTCDA auf Ag(111)

Das 2PPE Signal der sauberen Ag(111) Oberfläche ist in Abbildung 4.1 für eine Temperatur von 90 K a) und 294 K b) am Γ -Punkt dargestellt. Die Photonenenergien betragen $\hbar\omega_{UV} = 4.62$ eV und $\hbar\omega_{Blau} = 3.08$ eV. Es besteht aus der Serie der bekannten Bildpotentialzustände (IPS: $n=1, n=2, \dots$) [54, 104, 155–161], dem auf zwei Arten emittierten Shockley Oberflächenzustand (SS) und einem Beitrag der direkten Emission aus der Kante des sp-bandes (sp). Der zusätzliche, hoch intensive Ausschlag bei einer Endzustandsenergie von ca. 4.6 eV, der für die bessere Ansicht trotz einer stark verminderten UV Leistung auf den Faktor 0.15 herunterskaliert werden musste, stammt aus der direkten Emission von besetzten Zuständen der Metallbänder über einen UV induzierten Einphotonenprozess.

Die Position des Shockley Oberflächenzustandes wird für die exakte Kalibration der dargestellten Endzustandsenergie verwendet, die in Relation zum Ferminiveau angegeben ist. Nach der Energieposition von Reinert *et al.* [102] und der Temperaturabhängigkeit von Paniago *et al.* [103] liegt der Shockley Oberflächenzustand bei der Substrattemperatur von 90 K energetisch 59 meV unterhalb des Ferminiveaus. Aus dieser besetzten Grundzustandsenergie wird er über einen nicht resonanten

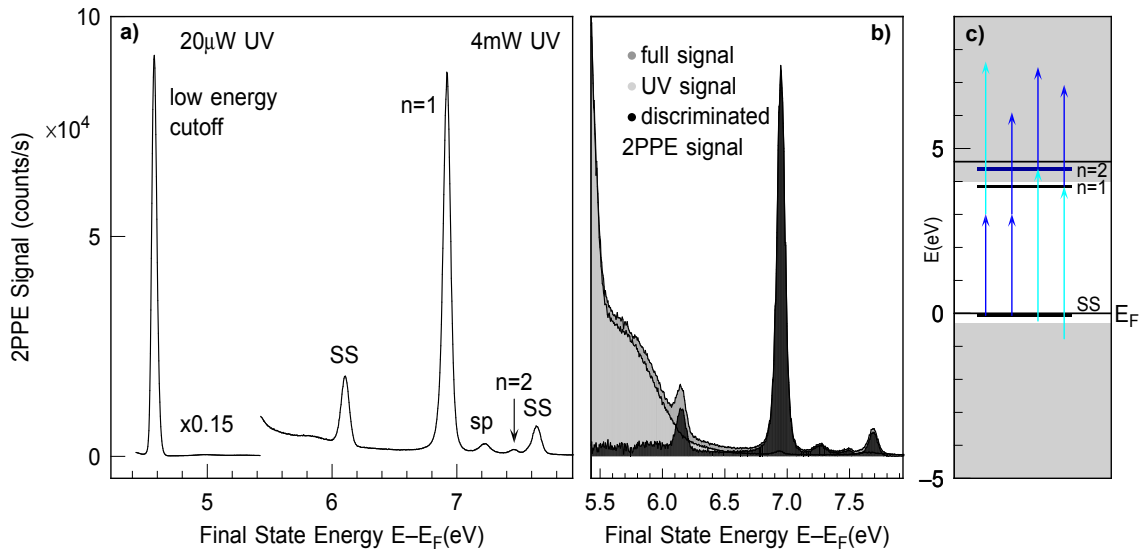


Abb. 4.1: a) Photoemissionsspektrum des sauberen Ag(111) am Γ -Punkt bei 90 K. Die Laserleistung des blauen Strahls betrug 31 mW, die UV Leistung wurde gemäß der obenstehenden Angabe für die beiden in Teilbereiche des Spektrums angepasst. b) Wirkungsweise des neu implementierten Shutter Systems bei Raumtemperatur (294 K) und einer UV Energie von 4 mW. c) Anrege- und Emissionsschema der Oberflächenzustände des sauberen Ag(111) bei einer Temperatur von 90 K am Γ -Punkt.

Prozess entweder mittels zweier blauer Photonen emittiert, womit sich der niederenergetische Peak im Spektrum ergibt, oder es findet eine Emission durch UV+Blau statt, was den hochenergetischen Ausschlag im Spektrum hervorruft. Aus der Differenz der unkalibrierten Endzustandsposition, der beteiligten Photonenenergien und der Lage des Shockley Oberflächenzustandes lässt sich damit die Position der Fermienergie im Vergleich zur gemessenen Energie des Elektronendetektors errechnen. Dieser Betrag wurde als Mittelwert aus zahlreichen Messungen des sauberen Silbers zu $E_{\text{det}} - E_F = 4.428$ eV bestimmt und dient in allen folgenden 2PPE Spektren als konstante Bezugsgröße.

Auch das Verständnis des mit „low energy cutoff“ (LEC) oder „niederenergetische Abschnittskante“ bezeichneten Ausschlags um ca. 4.6 eV ist für die kommenden Betrachtungen wichtig. Diese Kante wird durch Elektronen hervorgerufen, die von einzelnen UV Photonen mittels des Photoeffekts aus besetzten Zuständen direkt emittiert werden. Dabei lässt sich die rechte Flanke als eine Abbildung der fermienergienahen Besetzungsdichte der Elektronen (hier am Γ -Punkt) beschreiben, die beim nicht angeregten Metall dem von der energetischen Laserbreite modifizierten Abfall der Fermiverteilung entspricht.

Die Ausdehnung der linken Flanke ist theoretisch durch die Lage des Vakuumniveaus E_{Vac} festgelegt, wobei die Elektronen, die an dieser Kante sichtbar werden, die Probe mit minimaler kinetischer Energie verlassen. Die Energie des UV Lasers

von $\hbar\omega_{UV} = 4.63$ eV ist in Abbildung 4.1 gerade ausreichend, um die Austrittsarbeit des sauberen Silbers von 4.5 eV – 4.6 eV zu überwinden, wodurch sich ein großes Einphotonensignal ergibt.

Es hat sich herausgestellt, dass die Energieposition der linken Flanke nicht immer der theoretischen Erwartung entspricht und insbesondere bei sehr hoher Signalintensität eine Verformung aufweist, oder energetisch leicht verschiebt. Der Grund hierfür wird in Raumladungseffekten vermutet. Trotz der hohen Repetitionsrate der eingesetzten Lasersysteme ist es bei Zählraten von bis zu 10^6 counts/s nicht ausgeschlossen, dass sich langsame Elektronen gegenseitig beeinflussen.

Sofern eine Bestimmung der Austrittsarbeit über die LEC aufgrund mangelnder weiterer Emissionen unumgänglich war, wurde auf eine geringe Zählrate geachtet und die Laserleistung und Energie gegebenenfalls verringert. Der Abstand zwischen Fermi-niveau und der Energieposition der mittleren Höhe der linken Flanke wurde dann als Maß für die Austrittsarbeit verwendet. Sofern die Bildpotentialzustände sichtbar sind, deren energetische Lage bezüglich der Vakuumkante der sauberen Metalle gut bekannt ist, werden diese zur Bestimmung der Austrittsarbeit bevorzugt herangezogen. Für die vorliegende Messung mit hoher Zählrate ergibt sich über die niederenergetische Abschnittskante eine Austrittsarbeit von 4.56 eV, über die Auswertung der Bildpotentialzustände erhält man eine Austrittsarbeit von 4.60 eV.

Die hohe Intensität der Einphotonenemission führte bei Messungen des sauberen und PTCDA bedeckten Ag(111) Kristalls generell zu einem hohen Untergrund im niederenergetischen Messbereich. Auf der rechten Seite der Abbildung 4.1, die bei Raumtemperatur (294 K) gemessen wurde, ist der Untergrund bis in den Energiebereich der Shockley Emission bei 6.15 eV ausgedehnt. Um dennoch im niederenergetischen Bereich kleine 2PPE Signale extrahieren zu können, wurde das im Kapitel 3 beschriebene Shutterssystem genutzt, dessen Wirkprinzip hier anhand des halb verdeckten SS gezeigt ist. An jedem Messpunkt wird zunächst das Gesamtsignal aufgenommen, das als dunkelgraue hintenliegende Fläche sichtbar ist. Anschließend wird wahlweise der hochenergetische beziehungsweise niederenergetische Laserstrahl geblockt und die Zählrate jeweils mit identischer Zeitdauer detektiert. In der Abbildung entspricht der hellgraue Bereich der Emission bei geblocktem blauen Strahl, der der reinen UV Emission entspricht. Durch Differenzbildung lässt sich anschließend ein Signal extrahieren, das ausschließlich durch einen Mehrphotonenprozess unter Beteiligung von Photonen beider Farben emittiert worden ist. Lediglich das statistische Rauschlevel ist dabei, wie im Energiebereich zwischen 5.5 eV und 6 eV ersichtlich, durch die hohe Zählrate des UV Untergrunds limitiert.

Bei Adsorption des PTCDA findet eine starke Verminderung aller metallinduzierten Emissionen durch Reabsorption und Modifikation der Zustände durch darüberliegende Moleküle statt. In Abbildung 4.2 ist auf der linken Seite eine bedeckungsabhängige Serie der 2PPE Emission bei einer Proben temperatur von 90 K dargestellt. Gezeigt ist das Gesamtsignal einschließlich der reinen UV Emission, lediglich

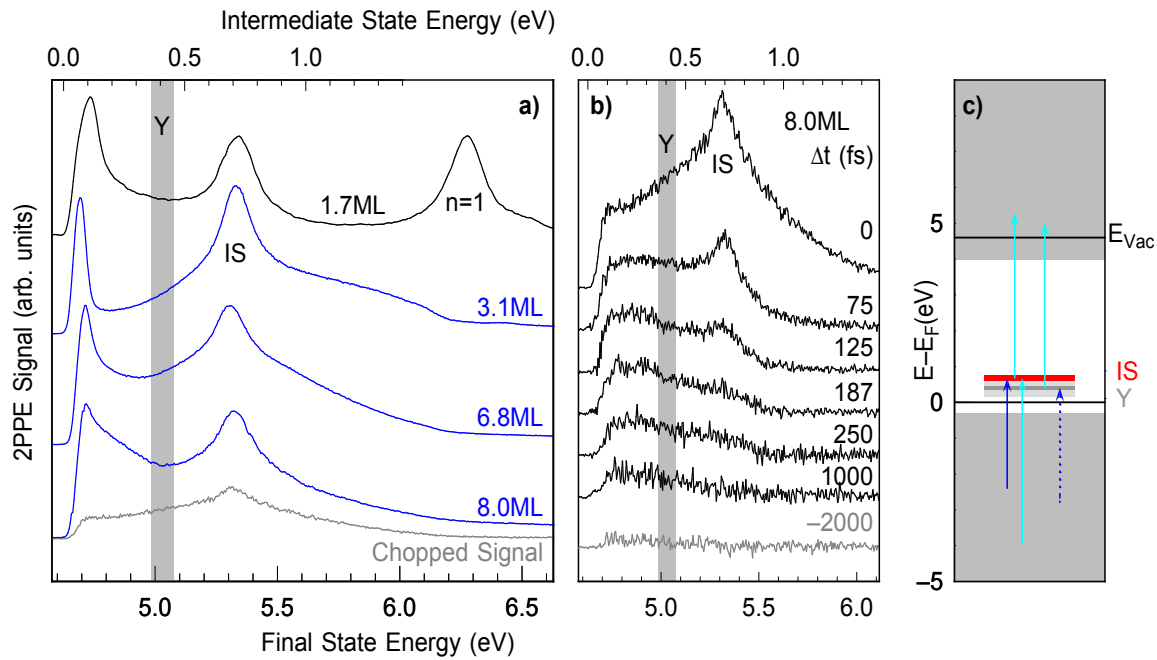


Abb. 4.2: a) Vertikal versetzte, normierte 2PPE Spektren für verschiedene PTCDA Bedeckungen am Γ -Point, angeregt mit $\hbar\omega_{\text{Grün}} = 2.33$ eV (1.7 ML) bzw. $\hbar\omega_{\text{Blau}} = 3.10$ eV (alle weiteren Spektren) und emittiert mit $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.63$ eV. b) Zweifarbsignal der 8 ML Schicht für verschiedene zeitliche Verzögerungen zwischen beiden Laserimpulsen. Positive Zahlenwerte bedeuten ein Eintreffen des blauen Lasers vor dem UV Impuls. c) Maßstabsgetreues Anrege- und Emissionsschema.

zuunterst wird das durch den Chopperaufbau diskriminierte Zweifarbsignal der 8 ML starken Bedeckung dargestellt. Um die Signalförm besser vergleichen zu können, sind die Spektren hier auf die Höhe der niederenergetischen Abschnittskante normiert, die bei Absorption der ersten Moleküllage drastisch sinkt und danach entgegengesetzt zur Änderung der Austrittsarbeit, gemäß Sachs *et al.* Figur 2 [122], wieder leicht ansteigt.

Ab einer Dicke von ca. 4 ML ist auch im nicht gezeigten höherenergetischen Spektralbereich keine Peakstruktur der Bildpotentialzustände mehr sichtbar. Der Shockley Oberflächenzustand verschwindet bei geschlossener Monolage vollständig und ein neuer Zustand erscheint bei einer Energie von 0.68 eV oberhalb des Fermi-niveaus. Dieser Zustand ist der zuvor erörtere Interfacezustand (IS), der dadurch die energetische Verschiebung nun als unbesetzter Zustand oberhalb des Fermi-niveaus liegt. Die energetische Lage ändert sich geringfügig mit der Substrattemperatur, die Lebensdauer des IS ist deutlich von der Temperatur abhängig. Für die hier gezeigte Proben-temperatur konnte eine Lebensdauer von 30 fs gemessen werden. Aufgrund der räumlichen Lokalisierung zwischen Metall und der ersten Moleküllage, wird die Emission des IS auch hier von darüberliegenden PTCDA Schichten gedämpft, dies ist aber aufgrund der normierten Darstellung nicht direkt sichtbar.

Unterdrückt man hingegen den UV Hintergrund mit dem oben erörterten Shutter-

oder Choppersystem, wie im hellgrauen Spektrum zuunterst und in der mittleren Darstellung geschehen, so findet man zusätzlich zum IS eine weitere Zweifarbsignalkomponente. Diese erstreckt sich energetisch vom Fermi-niveau bis hin zum Interfacezustand. Da in den diskriminierten 2PPE Messungen nur die unbesetzten Zustände detektiert werden, ist nicht bekannt, ob auch die Besetzungsdichte unterhalb des Fermi-niveaus erhöht wird.

Im Detail ausgewertet wird im Folgenden der mit einem grauen Balken und dem Buchstaben Y markierte Bereich, der sich 0.3 eV oberhalb des Fermi-niveaus befindet, da hier das beste Signal-zu-Rauschverhältnis gefunden wurde. Eine Änderung der Lebensdauern in Abhängigkeit der Energieposition konnte nicht festgestellt werden.

Auf dem sauberen Silber findet sich, ebenso wie bei einer Anregung der bedeckten Oberfläche mit einer Photonenenergie von 1.56 eV, die deutlich unterhalb der optischen Bandlücke des PTCDA liegt, keinerlei entsprechendes Signal. Die Intensität wächst zwischen 1 ML und ca. 8 ML an und fällt für dickere Schichten langsam wieder ab. Das Signal kann aber auch bei einer Bedeckung von 33 ML und der Anregung mit 2.43 eV noch immer nachgewiesen werden [144]. Eine genaue Bestimmung der Signalintensität ist allerdings sehr schwierig, da minimale Änderungen der UV Energie, wie sie beispielsweise durch kleine Temperaturschwankungen im Messraum auftreten, oder die bekannte Änderung der Austrittsarbeit bei verschiedenen Schichtdicken zu erheblichen Änderungen in der Zählrate des kleinen Signals führen, so dass die Intensitäten, verglichen zwischen verschiedenen Messtagen, deutliche Schwankungen aufwiesen.

Die Lebensdauer hingegen, die sehr stark von der Schichtdicke abhängt, steigt systematisch mit der Bedeckung und wächst zwischen einer Bedeckung von 1 ML und 18 ML um ca. drei Größenordnungen an. Eine Serie von 2PPE Spektren für verschiedene Zeitverzögerungen zwischen blauem und UV-Laserimpuls ist in der Mitte von Figur 4.2 für die Untersuchung einer 8 ML dicken Schicht eingefügt. Der Untergrund durch Einfarbprozesse wurde mit dem Choppersystem unterdrückt. Der Interfacezustand mit bekannt kurzer Lebensdauer ist nach ca. 150 fs fast vollständig zerfallen und nur die energetisch breite Komponente um den Bereich Y ist nach 1 ps noch deutlich sichtbar. Zu negativen Verzögerungen, die einem vorzeitigen Eintreffen des UV Lasers gegenüber dem niederenergetischen Laserimpuls entsprechen, findet sich, nachdem die Kreuzkorrelation der zeitlichen Dauer der Impulse abgefallen ist, kein nachweisbares Signal. Die dann ersichtliche Signalform ist im untersten hellgrauen Spektrum bei einer Verzögerung von -2 ps gezeigt.

Dieses Signal wurde bereits in vorangehenden Messungen bevorzugt bei dickeren Schichten beobachtet. In der ersten diesbezüglichen Veröffentlichung von Ino *et al.* [162] wurde diese Komponente alleine aufgrund der energetischen Lage der direkten Emission aus dem S1 Zustand eines Frenkel Exzitons im PTCDA zugeordnet. Die Ergebnisse der zeitabhängigen Messungen dieser Veröffentlichung unterscheiden sich allerdings erheblich von unseren Betrachtungen, da das Restsignal einer dickeren

Schicht nach 10 ps Zeitverzögerung zwischen den Impulsen als Untergrund abgezogen wurde, um den Einphotonenhintergrund zu eliminieren. Hierdurch wurden allerdings auch sämtliche langlebigen Signalanteile effektiv entfernt, die in unseren Messungen bevorzugt untersucht werden.

Bei Yang *et al.* [121], der ebenfalls das entsprechende Signal betrachtet, findet keine Analyse des Signalursprunges über die Energieposition statt, es werden allerdings dickenabhängige Lebensdauern gefunden und deren Ursprung einer intermolekularen Anregung zugeschrieben. Auch in den Veröffentlichungen aus der eigenen Arbeitsgruppe [123, 144] wurde das Signal thematisiert. Auch hier konnte die Anregung im Molekül als Signalursprung festgestellt werden.

Aufgrund der starken Abhängigkeit der Lebensdauer und Signalstärke von der Schichtdicke und der benötigten Energie oberhalb der optischen Bandlücke des PTCDA, ist klar ersichtlich, dass der Ursprung des Signals von einer Anregung des PTCDA herrührt. Nach der intermolekularen Anregung finden sich zwei Möglichkeiten zur Emission. Entweder wird der angeregte Zustand durch das UV Photon direkt emittiert. Eine effektive Emission innerhalb des PTCDA würde allerdings einen Endzustand im Material an dieser Energieposition erfordern, der in der Literatur nicht bekannt ist. Dies kann daher als unwahrscheinlich betrachtet, aber nicht ausgeschlossen werden. Oder es findet zunächst ein Transfer zu den Grenzflächen des organischen Films statt, an denen aufgrund des Kontinuums von Endzuständen eine effektive Emission zu erwarten wäre.

Um den Einfluss der PTCDA/Vakuum Grenzfläche einzuschätzen, wurde in einer Messserie eine 6.5 ML dicke Schicht mit ca. 2 ML Tetrahydrofuran (THF) bedeckt, wodurch sich wie erwartet eine kleine Dämpfung der Signalintensität, aber keinerlei Änderung der Transienten einstellte. Diese Beobachtungen sind, zusammen mit dem nach ca. 8 ML nicht mehr ansteigenden, sondern leicht rückläufigen Signal, starke Hinweise darauf, dass die Emission aus der Metallorganik Grenzfläche, oder dem Metall selbst stattfindet. Dennoch kann nicht rigoros ausgeschlossen werden, dass ein gewisser Signalanteil auch direkt aus höherliegenden Schichten emittiert wird.

4.1.2 2PPE Spektren des PTCDA auf Au(111)

Die dickenabhängige spektrale Emission des sauberen und bedeckten Goldes ist in Abbildung 4.3 für Photonenenergien von 4.71 eV und 2.37 eV bei 90 K dargestellt. Dabei sind die niederenergetischen Anteile zwischen 4.7 eV und 5.9 eV aufgrund der starken Signaländerung um den angegebenen Faktor herunterskaliert worden. Der höherenergetische Teil wurde nicht nachskaliert, sondern nur vertikal versetzt, um die Spektren separat betrachten zu können. Das saubere Gold zeigt neben der niederenergetischen Abschnittskante bei 5.4 eV eine schwache Emission aus der Bandkante der projizierten Volumenbänder und den bekannten Shockley Oberflächenzustand (SS_{clean}). Die Energieposition des SS_{clean} konnte mit der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Kalibrati-

on in exakter Übereinstimmung zur Literatur [35] zu $E_{\text{SS}_{\text{clean}}} = -0.49$ eV bestimmt werden. Da die hier genutzte UV Energie von $E_{\text{UV}} = 4.71$ eV deutlich unterhalb der Austrittsarbeit von ca. 5.4 eV liegt, tritt nur ein geringer UV Einphotonenhintergrund auf dem sauberen Gold auf. Dennoch wurde in sämtlichen gezeigten Messungen das Shottersystem genutzt.

Der besetzte SS_{clean} und die Elektronen aus der einsetzenden Besetzungsdichte der Goldbandstruktur können nur durch einen direkten Zweiphotonenprozess emittiert werden und zeigen daher eine geringe Intensität. Des Weiteren ist die Energie des UV Lasers nicht ausreichend, um die Bildpotentialzustände des Au(111) direkt anzuregen. Der $n=1$ Zustand, der bei -0.6 eV in Bezug zum Vakuumniveau gebunden ist [114], benötigt eine Energie von mindestens 5.3 eV, um effizient aus dem SS_{clean} angeregt werden zu können. In der rechten Abbildung 4.3 sind die oben genannten Energiepositionen und die maßstabsgetreuen Photonenenergien für das Spektrum des sauberen Goldes gezeigt. Die projizierte Oberflächenbandstruktur ist von Woodruff *et al.* [114] übernommen. Die experimentell bestimmte Austrittsarbeit richtet sich nach der niederenergetischen Abschnittskante im Spektrum.

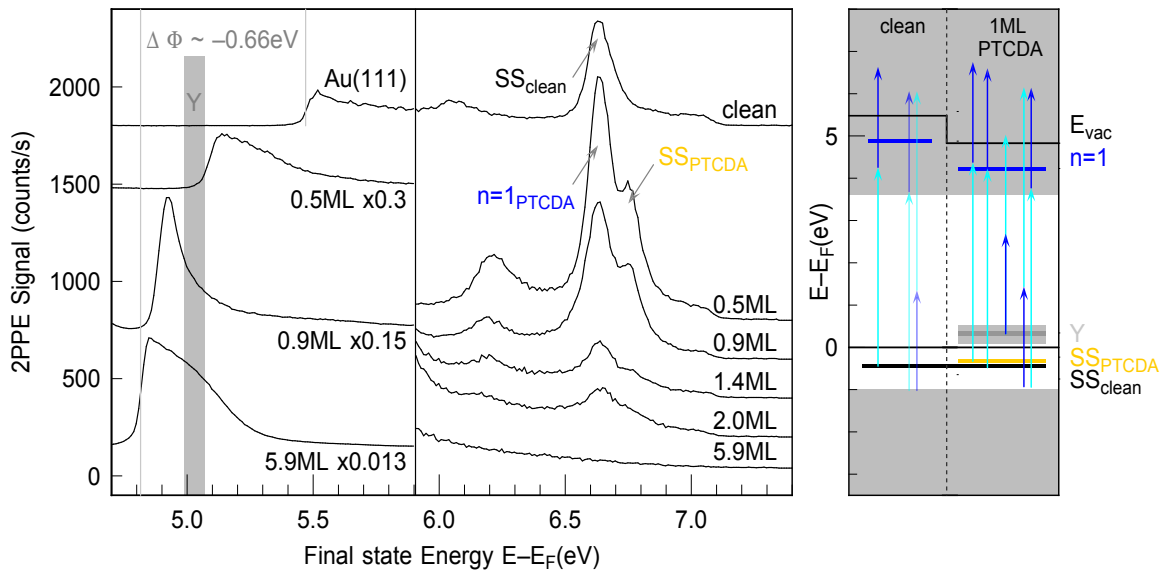


Abb. 4.3: Diskriminierte und vertikal verschobene zweifarbig 2PPE Spektren der sauberen und der mit PTCDA bedeckten Goldoberfläche bei 90 K. Die genutzten Photonenenergien sind 4.71 eV und 2.37 eV. Der niederenergetische Teilbereich wurde entsprechend der angegebenen Faktoren nachskaliert. Rechts ist das Ergebnis der energieabhängigen Analyse im maßstabsgetreuen Energieschema festgehalten

Bei zunehmender Bedeckung mit PTCDA ändert sich die Emission deutlich. Zunächst reduziert sich die Austrittsarbeit schrittweise zwischen 0 ML und 1 ML um 0.66 eV und stabilisiert sich bei allen höheren Bedeckungen auf 4.82 eV. Die Intensität des SS_{clean} scheint bei der Bedeckung von 0.5 ML zunächst um einen Faktor 3

anzusteigen und ein weiterer Ausschlag ergibt sich bei einer um ca. 0.12 eV höheren Energie (SS_{PTCDA}).

Dieser neue Ausschlag SS_{PTCDA} ist sehr einfach zu erklären. Es ist der vom PTCDA modifizierte SS_{clean} , der durch die darüberliegenden PTCDA Moleküle energetisch leicht verschoben wird [35]. Wie schon in den Grundlagen erläutert 2.4.4, könnte man diesen Zustand als IS der PTCDA/Au(111) Grenzfläche deuten. Da er aber, wie aus der Endzustandsenergie ersichtlich, noch immer vollständig besetzt ist und nur eine geringe Energieänderung aufzeigt, wird er hier als modifizierter Shockley Oberflächenzustand behandelt.

Die beiden Shockleyzustände SS_{clean} und SS_{PTCDA} besitzen feste Energiepositionen und zeigen keinen kontinuierlichen Verschiebung mit wachsender Füllung der ersten Lage.

Diese diskreten Energiepositionen sind ein deutliches Zeichen für ein Inselwachstum, bei dem ausgedehnte Flächen des sauberen Goldes und Bereiche mit einer einatomaren Molekülbedeckung nebeneinander existieren. Dieses Wachstumsverhalten ist für schwach gebundenen Molekülen nicht selbstverständlich. Beim Perfluoropentacene auf Ag(111) findet sich beispielsweise ab einer Temperatur von 145 K eine quasi homogene Schicht mobiler, schnell diffundierender Moleküle, die auch im 2PPE Signal deutlich von der Inselstruktur unterschieden werden kann [163]. Durch die getrennten Bereiche der bedeckten und sauberen Goldoberfläche ist daher auch das Auftreten zweier unterschiedlicher Bildpotentialzustände im Übergang zur vollständig gefüllten Monolage zu erwarten [164].

Der SS_{PTCDA} wächst mit der Bedeckung bis zur aufgenommenen Schichtdicke von 0.9 ML an und nimmt bei zunehmender Bedeckung durch Absorption in den darüberliegenden Schichten schnell stark ab. Die Zunahme des Ausschlags an der Energieposition des SS_{clean} und das Fortbestehen bei Bedeckungen über 1 ML hingegen scheint unerwartet und könnte ohne weiterführende Betrachtung ein nicht geschlossenes Schichtwachstum in Kristalliten implizieren. In der folgenden energieabhängigen Messserie kann allerdings gezeigt werden, dass die Änderung der Peakstruktur beim vorliegenden glatten Schichtwachstum durch eine resonante Anregung des $n=1$ Bildpotentialzustandes der bedeckten Oberfläche hervorgerufen wird.

Hierzu wird zunächst eine Messung des sauberen Au(111) mit variierender UV Energie durchgeführt. Es ergibt sich der in Figur 4.4 auf der linken Seite gezeigte Verschiebung des SS_{clean} . Die Peakmitten sind jeweils mit der Dreiecksgeometrie markiert und ganz rechts gegen die UV Energie aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade mit Steigung 0.93, die der Erwartung beim Auslesen dieses Zustandes mit UV+Grün im Rahmen der Messgenauigkeit entspricht und als durchgängige schwarze Linie eingezeichnet ist. Hinter den Daten ist als gestrichelte Linie die theoretisch zu erwartende Endzustandsenergie für die UV+Grün Emission des bei $E_{SS_{\text{clean}}} = -0.49$ eV liegenden Zustands gezeigt. Die geringe Streuung der Messwerte spiegelt die trotz geringer Signalstärke hohe Präzision dieser Messmethode wieder.

Die Daten in der Mitte der Abbildung 4.4 wurden bei einer Schichtdicke von

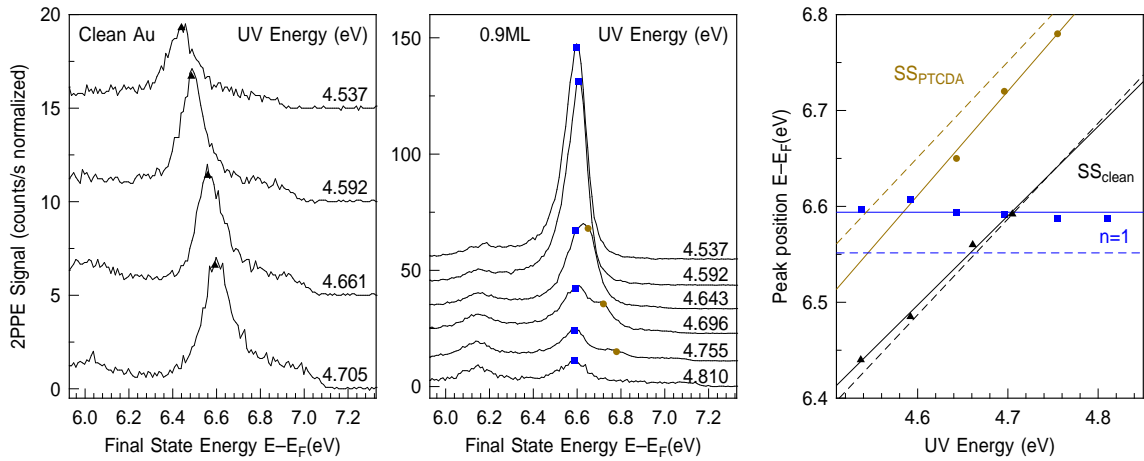


Abb. 4.4: Energieabhängige Messserie des sauberen Au(111) und der mit 0.9 ML PTCDA bedeckten Oberfläche bei $T = 90$ K. Variiert wurde die UV Energie, der grüne Laser mit einer Energie von 2.37 eV blieb unverändert. Die Daten sind auf eine Laserleistung von 1 mW UV und 1 mW Grün normiert und somit in der Intensität direkt vergleichbar. Rechts sind die mittleren Peakposition gegenüber der eingestellten UV Energie, die linearen Fits als durchgängige Linien und die Endzustandsenergien der beiden Shockleyzustände nach Zioff *et al.* [35] bei 50 K und des $n=1$ nach Woodruff *et al.* [114] eingezeichnet.

0.9 ML aufgenommen. Hier sind zwei Ausschläge vorhanden. Die Endzustandsenergie des einen (Kreise) verschiebt sich proportional zur UV Energie mit der Steigung 1.09. Die Fitgerade ist rechts im Bild 4.4 als durchgängige gelbe Linie eingetragen. Der Zustand wird also mit UV oder UV+Grün emittiert. Dies ist wie bereits angesprochen der modifizierte Shockley Oberflächenzustand SS_{PTCDA} . Die Position der zweite Emission (Quadrate) hingegen bleibt konstant, was die Emission mit dem grünen Laserimpuls aufzeigt. Mit den bekannten Photonenenergien lassen sich damit die absoluten Energiepositionen beider Zustände ermitteln.

Für den SS_{PTCDA} ergibt sich eine Bindungsenergie von -0.39 eV unter dem Ferminiveau bei der vorliegende Messtemperatur von 90 K. Die Abweichung um 0.07 eV vom Werte von Zioff *et al.*, der bei $T = 50$ K eine energetische Lage von $E_{SS_{PTCDA}} = -0.32$ eV ermittelt, lässt sich mit einer geringen Vergrößerung des Bindungsabstands durch die höhere Temperatur erklären. Diese Erklärung stünde im Einklang mit den Beobachtungen auf anderen Schichtsystemen [125] und dem Modell von Armbrust *et al.* [11].

Der zweite, mit grün emittierte Zustand liegt 4.217 eV über dem Fermi-niveau, beziehungsweise 0.56 eV unterhalb der Vakuumenergie. Die Austrittsarbeit wurde für diese Bestimmung als Mittelwert aus den niederenergetischen Abschnittskanten der Messserie zu $\Phi = 4.78$ eV ermittelt. Die Energieposition des Zustands stimmt also gut mit dem aus der Inversen Photoemission stammenden Wert von Woodruff *et al.* [114] von $E_{n=1} = -0.6$ eV überein und zeigt eine Abweichung kleiner 50 meV. Es handelt sich bei dieser Emission also nicht um den $E_{SS_{clean}}$, sondern um den $n=1$

Bildpotentialzustand der bedeckten Oberfläche.

Betrachtet man die UV Energie < 4.6 eV, bei der die Endzustände der Emissionen gemäß der Energieabhängigkeit überlappen, so ist auch eine starke Erhöhung der Intensität sichtbar. Der Grund für dieses Verhalten erklärt sich durch eine resonante Anregung des $n=1$ über den besetzten SS_{PTCDA} , dessen energetischer Abstand $\Delta E = \Phi + E_{n=1} - E_{SS_{PTCDA}} = 4.54$ eV beträgt.

Oberhalb dieser Energie findet eine Anregung des $n=1$ lediglich aus dem sehr schwach besetzten Kontinuum des Au(111), oder Streuung aus höherliegenden Zuständen statt, wodurch die Intensität stark nachlässt. Auch der SS_{PTCDA} kann dann lediglich über einen nichtresonanten Zweiphotonenprozess (UV+Grün) ausgelesen werden und verkleinert sich entsprechend.

Im Schichtbereich zwischen 0 und 1 ML ist es denkbar, dass der $n=1$ zusätzlich auch über den SS_{clean} angeregt wird, was allerdings auch eine enge räumliche Nachbarschaft des durch die Austrittsarbeit modifizierten $n=1$ und des SS_{clean} , beispielsweise an Inselgrenzen, voraussetzt.

Der $n=1$ der 0.9 ML dicken Schicht zeigt keine deutliche Besetzung über den SS_{clean} , da ansonsten eine zweite Resonanz bei $\Delta E = \Phi + E_{n=1} - E_{SS_{clean}} = 4.71$ eV auftreten müsste.

Bei der UV Energie von 4.71 eV in Bild 4.3 findet sich tatsächlich eine intensivere Emission in der 0.5 ML dicken Schicht, was ein Hinweis auf die Besetzung des $n=1$ über den SS_{clean} sein könnte. Bei dieser Schichtdicke ist es allerdings schwierig, eine Aussage über die Austrittsarbeit und damit die Energieposition des $n=1$ zu treffen, da die Austrittsarbeit aufgrund der teilweise bedeckten Oberfläche auf kleinen Größenskalen örtlich variiert.

Das zunächst unerwartete Verhalten der Peakstruktur mit wachsender PTCDA Bedeckung 4.3 ist also auf eine bei der ausgewählten UV Energie von 4.71 eV zufällig auftretende Übereinstimmung der Endzustandsenergie des SS_{clean} und $n=1$ Bildpotentialzustands zurückzuführen. Aufgrund der verringerten Austrittsarbeit durch die bedeckende Schicht kann der $n=1$ bei bedeckter Oberfläche effektiv populierte und mittels Grün emittiert werden. Die Doppelpeakstruktur bei Bedeckungen oberhalb von 1 ML widerspricht also nicht dem Wachstum in geschlossenen Lagen. Da die resonante Anregung des $n=1$ Zustands aber nicht die zentrale Fragestellung dieser Arbeit darstellt und die UV Energie von 4.71 eV sehr gute Ergebnisse für die Emission des Transfersignals liefert, wurde die Energie unverändert beibehalten.

Für alle Schichtdicken über 1 ML findet eine kontinuierliche Abnahme des $n=1$ und SS_{PTCDA} statt. Ab der hier gezeigten Schicht von 5.9 ML und darüber ist keine Struktur der Oberflächenzustände mehr erkennbar. Im niederenergetischen Spektralbereich zeigt sich jedoch, ebenso wie auf der Silberoberfläche, das Transfersignal aus der molekularen Anregung. Dies kann ab einer Bedeckung von ca. 0.5 ML mit sehr geringer Intensität detektiert werden. Für Bedeckungen ab 0.9 ML zeigt sich ein deutlich messbares Signal, wobei die Gesamtintensität aufgrund der effektiveren Anregung mit

der Photonenenergie von 2.37 eV in Vergleich zu den vorangehenden PTCDA/Ag(111) Messungen wesentlich vergrößert ist. Die höchste Intensität wird hier bei ca. 6 ML beobachtet.

4.2 Zeitaufgelöste 2PPE

Nachdem in den Spektren ein vergleichbares, aus dem Molekül stammendes Transfer-signal auf beiden Substraten nachgewiesen werden konnte, soll im kommenden Abschnitt die Zeitabhängigkeit dieser Emission betrachtet werden.

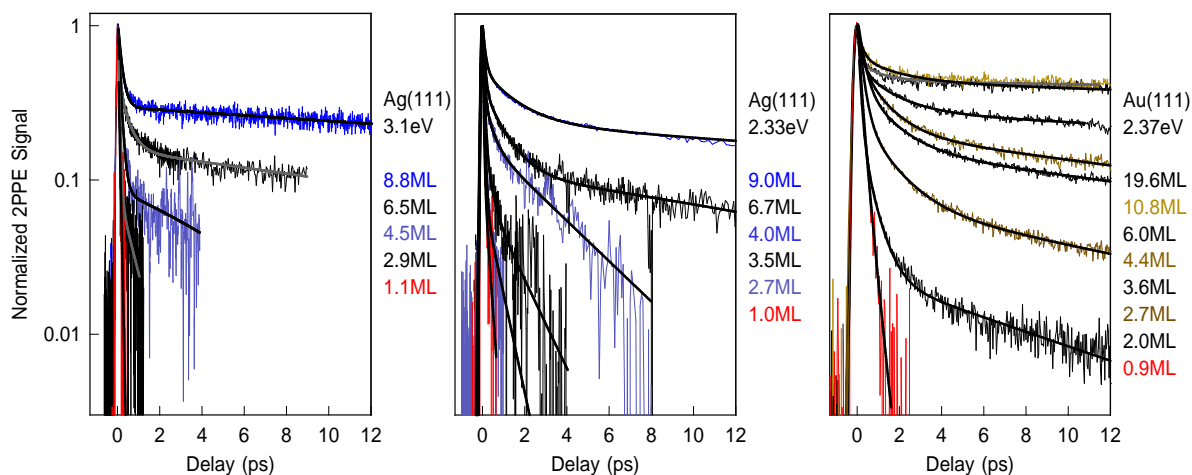


Abb. 4.5: Auswahl normierter 2PPE Transienten des PTCDA Transfersignals im Energiebereich Y nahe des Fermi-niveaus. Der Einphotonenhintergrund wurde, sofern vorhanden, subtrahiert und das Signal auf das jeweilige Maximum normiert. Für das Silbersubstrat sind nicht alle gemessenen Spektren dargestellt, da diese aufgrund des ungünstigen Signal- zu Rauschverhältnisses zu stark überlappen würden. Die schwarzen, rauschfreien Linien geben dabei das Ergebnis des exponentiellen Fits nach Gleichung 4.1 wieder.

Figur 4.5 zeigt eine Reihe von Transienten, die an der in Abbildung 4.2 und 4.3 gezeigten Energieposition Y aufgenommen wurden. Für Ag(111) sind sowohl die mit 2.33 eV angeregten und mit 4.66 eV emittierten Messungen mit 100 kHz Repetitionsrate, als auch die Untersuchung mit blauer Anregung (3.1 eV, 80 MHz) und Emission durch 4.63 eV gezeigt, zu denen in Abschnitt 4.1.1 die Spektren vorgestellt wurden. Insgesamt lag der Auswertung der Ag(111) Oberfläche ein Datensatz von 22 Transienten an unterschiedlichen Tagen gewachsener Schichten zugrunde, es sind in den Darstellungen allerdings etliche Aufnahmen ausgelassen, damit nahegelegene Transienten optisch noch unterschieden werden können. In den Goldmessungen konnte aufgrund des neuen OPO-Lasersystem stets eine Anregung mit 2.37 eV und Emission mit 4.71 eV bei 80 MHz verwendet werden, wodurch die Signalqualität erheblich verbessert wurde. Als weitere Verbesserung wurden die Transienten der Goldoberfläche zweimal, jeweils mit zunehmender und abnehmender Verzögerung zwischen den

Laserimpulsen gemessen und anschließend gemittelt, so dass Leistungsschwankungen des Lasers durch Temperaturänderungen im Messraum mit langer Zeitkonstante im Bereich von 15–60 Minuten entfernt werden konnten. Bei den Messungen auf Ag(111) mussten die Messungen teilweise mehrfach wiederholt werden, bis sich ein Zeitfenster ergab, in dem kein langsames Driften des Lasers stattfand, was an manchen Tagen aufgrund von Temperaturänderungen im Messraum verstärkt auftrat.

Die halblogarithmische Darstellung der untergrundbereinigten und auf das Maximum normierten Daten zeigt die schon erwähnte systematische Zunahme der Lebensdauern mit wachsender Schichtdicke. Der Zerfall erfolgt dabei insbesondere im Bereich der dickeren Schichten > 3 ML nicht einfach exponentiell, sondern flacht mit fortschreitender Zeit zunehmend ab. Diese Signalform sieht einer gestreckten Exponentialfunktion [165] sehr ähnlich, deren Form sich gewöhnlich durch eine zeitlich veränderliche Zerfallskonstante oder eine Überlagerung mehrerer verschiedener Zerfallskonstanten ergibt.

Für organischen Schichten, die durch eine isolierende Zwischenschicht vom Metall separiert sind und durch den Quenchingprozess aufgrund von Dipol-Dipol Wechselwirkung mit dem Metall zerfallen [77, 81, 82, 91], finden sich gewöhnlich Transienten, deren Formen sich mit einem einzelnen Exponenten darstellen lassen. Dieser Exponent skaliert wie in den Grundlagen beschrieben stark mit der Entfernung zum Metall.

Aufgrund der diskreten Abstände der einzelnen Kristallebenen erwarten wir allein durch diesen Zerfallskanal eine Summe von unterschiedlich schnellen Zerfällen, deren Anzahl der jeweiligen Schichtebenenanzahl der Präparation entspricht. Da sich die Schichten zusätzlich direkt berühren, könnte der Transfer durch einen direkten Austausch der Ladungen in den exzitonischen Zuständen des Festkörpers zusätzlich beschleunigt werden und somit den Zerfall noch weiter verkomplizieren.

Die erwartete Form der Transienten ist demnach recht kompliziert und benötigt zur Beschreibung eine Vielzahl von Lebensdauern. Es wird daher zur genauen Beschreibung der Signalform das im Kapitel 7 vorgestellte Computermodell erforderlich werden.

Um den systematischen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Transfergeschwindigkeit jedoch möglichst mit einem Zahlenwert zusammenzufassen, wenden wir an dieser Stelle zunächst eine grob vereinfachende Methode an, bei der schlussendlich jeder Schichtdicke nur eine einzelne Lebensdauer zugewiesen wird.

Hierzu verwenden wir eine computergestützte Anpassung (engl.: Fit) der Gleichung 4.1 an die Zerfälle jeder einzelnen Schichtdicke. Dieser triexponentielle Zerfall berücksichtigt zwar nicht alle vorhandenen Lebensdauern, liefert aber bereits eine sehr gute Übereinstimmung mit allen vorhandenen Signalformen. Der erste Exponent τ_{short} ergibt dabei eine weitestgehend von der Schichtdicke unabhängigen Wert im Bereich von 1/10 ps und gibt im Wesentlichen die Kreuzkorrelation der Laserimpulse wieder.

Die zweite Komponente τ_{medium} fasst die Lebensdauern der mittleren Schichten zusammen und der letzte Exponent dient als Maß für die langlebigsten enthaltenen

Komponenten. Für die erste Monolage ergibt der Fit nur einen einzelnen Parameter, zum Beschreiben der Zerfallsform bis zur 2 ML Dicke sind zwei Exponenten nötig.

Durch die sehr große Zunahme der Lebensdauern in Abhängigkeit von der Entfernung ist τ_{long} eine gute Abschätzung für die Lebensdauer der am weitesten entfernten Schicht, die allerdings durch darunterliegende Schichten leicht vermindert sein kann. In Bild 4.5 sind die Ergebnisse dieses Fits an die Messdaten als glatte schwarze Linien eingezeichnet.

$$y(t) = A_{\text{short}} e^{-\frac{t-t_{\text{shift}}}{\tau_{\text{short}}}} + A_{\text{medium}} e^{-\frac{t-t_{\text{shift}}}{\tau_{\text{medium}}}} + A_{\text{long}} e^{-\frac{t-t_{\text{shift}}}{\tau_{\text{long}}}} \quad (4.1)$$

Die erworbenen Exponenten τ_{long} , die als Untergrenze für die längste vorhandene Lebensdauer dienen, sind in Bild 4.6 als gefüllte Quadrate für beide Metalle eingezeichnet. Für das PTCDA auf Silber ergibt sich eine in Rahmen der Messgenauigkeit identische Abhängigkeit der Lebensdauer für die Anregungen mit blauem und grünem Laserlicht, die mit entsprechenden Farben gekennzeichnet sind. Von der zweiten bis zur zehnten Lage wächst die Lebensdauer um fast drei Größenordnungen von ca. 400 fs auf ca. 100 ps an und flacht dabei in der Zunahme erheblich ab. Für eine Dicke von 100 ML, die hier nicht dargestellt ist, ergibt sich eine Lebensdauer von 430 ps, die noch immer deutlich kurzlebiger ist, als alle bekannten Zustände des PTCDA Volumen Kristalls, die bei der Messtemperatur von 90 K Lebensdauern > 10 ns aufweisen [66].

Die Datenpunkte sind mit einem grauen (Silber) bzw. gelben Bereich (Gold) hinterlegt, um die Verteilung der Messpunkte optisch besser nachvollziehbar zu machen. Gleichzeitig ergibt sich dadurch ein Eindruck für die Streuung der Ergebnisse, die beim Gold aufgrund der besseren Signalqualität deutlich geringer ausfällt. Für dickere Schichten > 10 ML scheint sich der unterschiedliche Einfluss beider Substrate auf den Energietransfer zu vermindern. Die Abnahme der Lebensdauer auf dem Gold erfolgt allerdings deutlich langsamer bei Annäherung ans Metall und in der zweiten Monolage ist bereits eine Komponente mit einer Lebensdauer von ca. 9 ps erkennbar. Zur ersten Monolage erfolgt ein abrupter Sprung, was die Vermutung nahelegt, dass die isolierte erste Monolage nicht der gleichen Systematik folgt. Es bleibt zudem nur ein monoexponentieller Abfall bestehen, der in seiner kurzlebigen Form eher den Metallzuständen ähnelt.

Auf der Silberoberfläche ist, wie in Abbildung 4.1.1 ersichtlich, ein gewisser Überlapp des Transfersignals mit dem Interfacezustand vorhanden, so dass sich das Signal der Monolage aufgrund der sehr geringen Intensität nicht strikt von der bekannten Lebensdauer des Interfacezustandes bei 90 K von ca. 30 fs separieren lässt.

Obwohl auf der Au(111) Oberfläche an der Messposition keine Überlagerung mit Metallzuständen vorhanden ist, findet sich auch hier ein kurzlebiges Signal, das durch die erste Lage hervorgerufen wird. Allerdings sorgt die breitere Impulsdauer des OPO Lasersystems von 250 fs zusammen mit dem noch immer geringen Signal für eine

deutlich schlechtere Zeitaufösung, so dass die Angabe der Lebensdauer von 300 fs lediglich eine obere Grenze für die tatsächliche Lebensdauer darstellt.

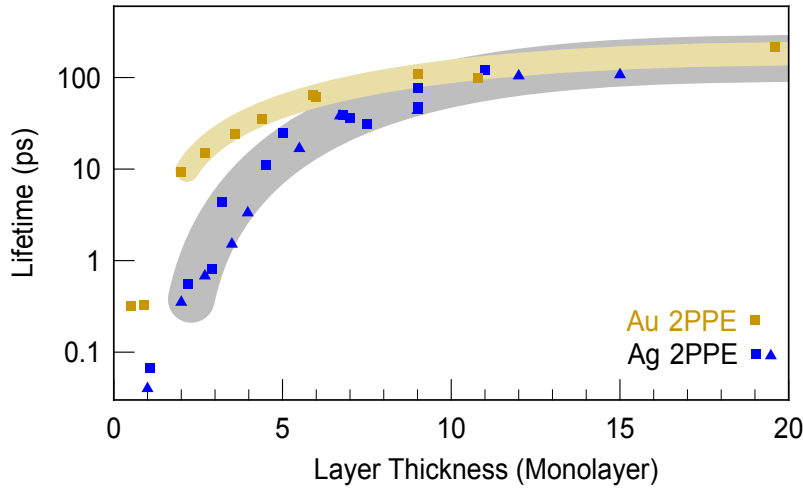


Abb. 4.6: Dickenabhängige Lebensdauern (τ_{long}) des 2PPE transfer Signals an der Energieposition (Y), die aus dem dreifach exponentiellen Fit 4.1 jeder Schichtdicke extrahiert wurden. Die blauen Geometrien geben die beiden Anregungsenergien der Silbermessungen von 2.33 eV (Quadrat) und 3.1 eV (Dreiecke) wieder. Die hintenliegenden grauen und gelben Regionen dienen lediglich als Führung für das Auge, wodurch der unterschiedlich steile Abfall der Lebensdauern und die Streuung der Messergebnisse besser ersichtlich werden.

Zusammenfassend konnte in den 2PPE Experimenten ein Signal nachgewiesen werden, das durch eine Anregung der PTCDA Moleküle hervorgerufen wird und bevorzugt aus einer Energieposition nahe des Fermi-niveaus emittiert wird. Das Signal ist in Intensität und Lebensdauer stark von der PTCDA Schichtdicke abhängig, was auf das Quenching der angeregten Zustände durch das Metall zurückzuführen ist. Es konnte eine systematische Abnahme der Lebensdauer von der dicksten vermessenen Schicht bis hinab zur zweiten Monolage aufgezeigt werden, wobei der Abfall auf der Ag(111) Oberfläche im Vergleich zum Au(111) Substrat zwischen 2 ML und 20 ML deutlich steiler erfolgt und zu generell kleineren Lebensdauern führt. Alleine aufgrund der 2PPE Messungen ist es allerdings nicht möglich, dem Signal einen spezifischen Zustand im PTCDA zuzuordnen, da sich keine scharfe Peakstruktur in den Spektren erkennen lässt. Es ist mit dieser Datenlage auch nicht sicher festzustellen, ob die Emission direkt aus den Molekülzuständen, oder wie durch die zumeist beobachtete Oberflächenselektivität der 2PPE zu erwarten, aus dem Endprodukt des Quenchings, heißen Elektronen an der Metalloberfläche, stattfindet. Des Weiteren wurde zwar die Effektivität des Transfers über den Zahlenwert einer Lebensdauer quantifiziert, die zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge werden aber aufgrund der komplexen Signalform erst im Kapitel 7 genauer betrachtet.

Kapitel 5

Photolumineszenzuntersuchungen

5.1 Spektral aufgelöste

Photolumineszenzuntersuchungen

Um weitere Informationen über das System zu erhalten, wurden die 2PPE Messungen zunächst mit der spektralen Untersuchung der Photolumineszenzemission (PL) ergänzt und anschließend mit den komplementären zeitaufgelösten PL Messungen mittels derss Streak-Kamera vervollständigt.

Bild 5.1 zeigt die mit der im experimentellen Kapitel beschriebenen ICCD Kamera aufgenommenen Spektren bei einer Probertemperatur von 90 K. Die gezeigten Daten ergeben sich durch vertikale Integration entlang der gesamten Höhe des CCD Chips, der während der Messung per Peltierelement auf -15 °C abgekühlt wurde. Für eine Aufnahme wurden Gesamtmesszeiten zwischen 1 und 30 Minuten verwendet, von denen jeweils ein Dunkelbild (engl.: darkframe) mit identischen Messparametern aber mit vor der Vakuumkammer geblocktem Laserstrahl subtrahiert wurde. Die Daten eines einzelnen Substrats wurden jeweils auf die Laserleistung, Belichtungszeit und Verstärkung am Multichannelplate der Kamera normiert und sollten somit direkt vergleichbar sei. Zu beachten ist dabei der Skalierungsfaktor, der neben der jeweiligen Schichtdicke angegeben ist. Die direkte Vergleichbarkeit der Intensitäten beider Substrate ist allerdings nicht sichergestellt, da die Daten des Ag(111) Substrats aus der vorangehenden Diplomarbeit [43] übernommen wurden und somit eine geringfügig andere Kameraeinstellung und Messgeometrie aufweisen.

Für das Silbersubstrat wurde das 100 kHz Lasersystem mit 2.43 eV Photonenenergie und eine mittlere Leistung von 5.5 mW verwendet. Aufgrund der geringen Repetitionsrate war es möglich, eine Fensterung der Messung über die Elektronik der ICCD Kamera vorzunehmen. Die Dauer des zeitlichen Fensters pro Laserimpuls betrug 10 ns, wodurch der Einfluss von Restlicht im Messraum um einen Faktor von ca. 1000 vermindert werden konnte. Zur Unterdrückung des direkten Streulichtes des Lasers wurde ein Farbglasfilter mit einer Transmission oberhalb von 570 nm (2.175 eV) eingesetzt (Schott OG570), der aufgrund der Fensterung keinerlei messbare eigene Photolumineszenz zum Signal beisteuerte.

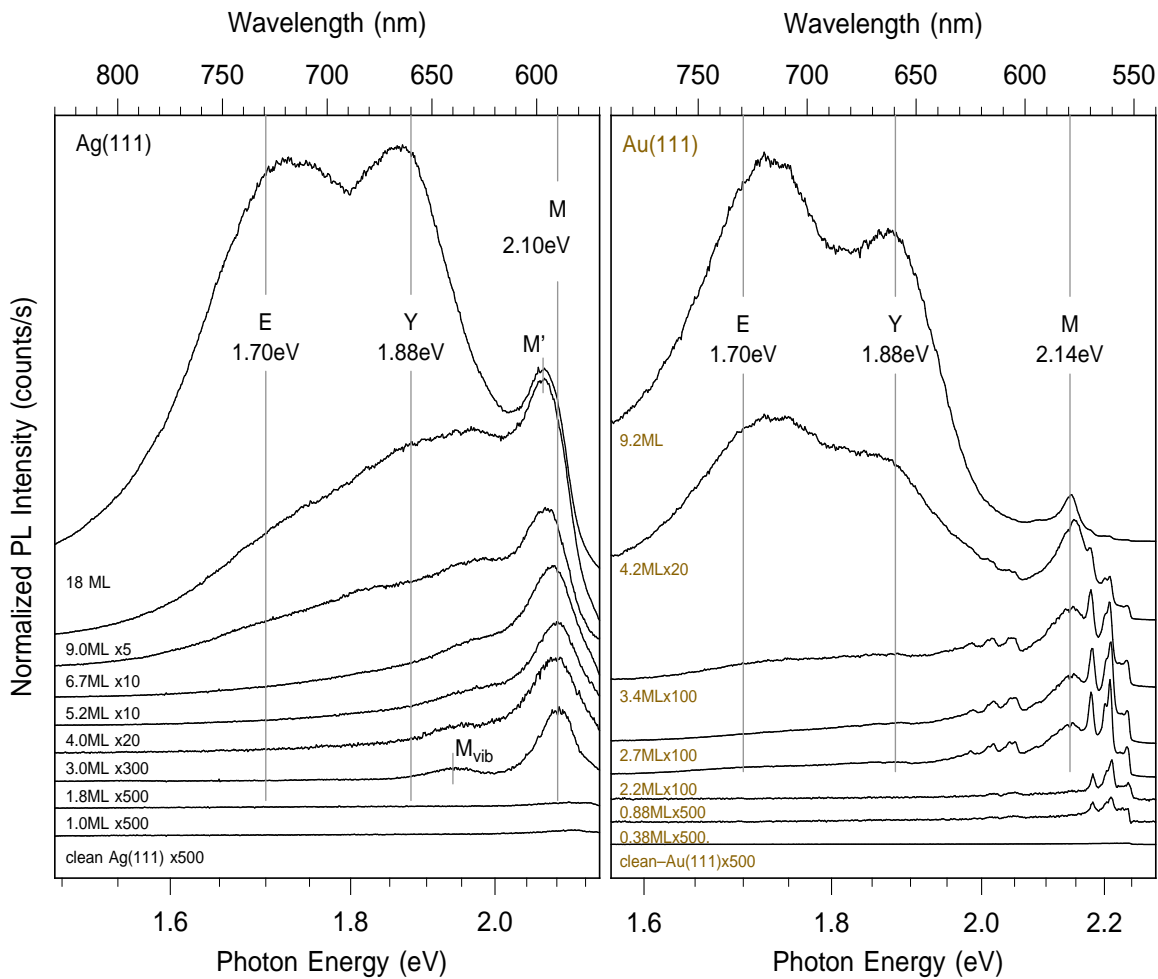


Abb. 5.1: Photolumineszenzspektren von PTCDA auf Ag(111) (links), und Au(111) (rechts) für verschiedene Schichtdicken, aufgenommen bei 90 K. Die Spektren wurden gemäß der angegebenen Faktoren nachskaliert und zur besseren Unterscheidbarkeit horizontal versetzt. Die Spektren der Au(111) Oberfläche werden im Bereich dünner Schichten von einer energetisch scharf begrenzten Emission durch Ramanstreuung überlagert.

Die gezeigte Goldoberfläche wurde mit dem neuen OPO System bei 2.37 eV und einer mittleren Leistung von 30 mW angeregt, wobei die Fensterung mit der Elektronik der ICCD Kamera aufgrund der wesentlich höheren Repetitionsrate von 80 MHz nicht möglich war. Dies führte dazu, dass jegliche Restlichtquellen im Labor mit Vorhängen oder Klebestreifen abgedunkelt werden mussten. Zusätzlich konnte kein Farbglassfilter verwendet werden. Diese Art der Filter, bei der ein im Glas eingeschlossener Farbstoff das eintreffende Licht frequenzabhängig absorbiert, emittiert auch einen schwachen Teil langlebiger Photolumineszenz, die aber aufgrund des geringen Nutzsignals dünner PTCDA Schichten das Gesamtsignal deutlich verfälscht. Daher wurde hier ein dielektrischer Tiefpaßfilter mit 550 nm (2.254 eV) Grenzwellenlänge (Thorlabs FELH0550) eingesetzt.

Die beiden sauberen Metalle und die erste Lage PTCDA auf Ag(111), die aufgrund der chemischen Bindung einen metallischen Charakter besitzt, emittieren kein auswertbares Signal. Es findet sich lediglich eine minimale, strukturlose Emission, die zwar mit der Laserleistung korreliert werden kann, aber vermutlich direkt durch die energetisch breiten Laserimpulse und nicht perfekt arbeitenden Farbfilter hervorgerufen wird. Auf dem Gold allerdings ist bereits eine Emission von Schichtdicken unterhalb einer Monolage sichtbar, die sich als sehr scharfe Struktur im Energiebereich um 2.05 eV und 2.2 eV äußert. Diese Peakstruktur stimmt exakt mit der Signatur des bekannten Ramanspektrums von PTCDA auf Au(111) überein [166] und verändert sich wie erwartet proportional zur anregenden Photonenenergie, siehe Bild 5.2. Auf dem Silbersubstrat konnte hingegen keine Ramanstreuung beobachtet werden.

Das Gesamtsignal der dünnen Schichten ist so gering, dass die Spektren der Goldoberfläche trotz des in Kapitel 3.1.3 beschriebenen hochempfindlichen Aufbaus und Belichtungszeiten zwischen 10 und 30 Minuten aufgenommen werden mussten, um die gezeigte Signalqualität mit einem akzeptablen Signal-zu-Rauschverhältnis von ca. 2 Größenordnungen zu erreichen. Das Signal der Silberoberfläche fiel tendenziell nochmals geringer aus.

Dennoch war es überraschend, ein deutliches Raman Signal selbst für die teilbedeckte Oberfläche von 0.38 ML zu finden. Insbesondere, da nur diffus gestreutes Licht detektiert wurde. Der direkte Laserreflex mit einer um etliche Größenordnungen höheren Leistung wurde gezielt auf schwarz eloxiertem Aluminium absorbiert beziehungsweise aus der Vakuumkammer hinaus reflektiert.

Daher nehme ich an, dass das Ramansignal auf der Goldoberfläche durch den Effekt der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (engl.: surface enhanced raman scattering, SERS) erheblich verstärkt worden ist. Hierbei sorgt die Wechselwirkung des Lasers mit der Oberfläche des Substrates für eine Intensitätsverstärkung um etliche Größenordnungen. Dieser Effekt wird oftmals durch eine Rauigkeit der Oberfläche begünstigt, kann aber auch auf glatten Oberflächen alleine durch die resonante Kopplung des Lichtes zur Plasmonfrequenz hervorgerufen werden [167]. Da das Oberflächenplasmon der Au(111) Oberfläche mit einer Resonanz von 2.5 eV [168, 169] tatsächlich sehr nahe an der genutzten Photonenenergie von 2.37 eV liegt, wäre dies eine sinnvolle Erklärung für das verstärkte Signal. Zusätzlich ist damit das Ausbleiben der Signalverstärkung auf der Ag(111) Oberfläche plausibel, auf der die Plasmonenergie mit 3.8 eV [170] deutlich oberhalb der Photonenenergie von 2.43 eV angesiedelt ist.

Die Energieabhängigkeit der Ramanlinien ist in Bild 5.2 dargestellt, wobei der Winkel der Probennormale im Vergleich zur Sammellinse um 16° vergrößert wurde. Hierdurch wird der spekulare Reflex des Laserstrahl direkt durch das Einkoppelfenster zurück reflektiert, wodurch eine direkte Einstrahlung eines Laserreflexes in die Photolumineszenzapparatur durch Mehrfachreflexion vollständig ausgeschlossen werden konnte.

Durch die Geometrie dieses Messwinkels liegt die Polarisation des einfallenden Laserstrahls hierbei parallel zur Oberfläche. Der Zustand M bei 2.14 eV kann hierdurch augenscheinlich nicht effektiv angeregt werden. Von einer detaillierteren Erörterung der Ramanstreuung wird nun allerdings abgesehen, da das Signal der Ramanstreuung für die weitere Auswertung nicht herangezogen werden wird.

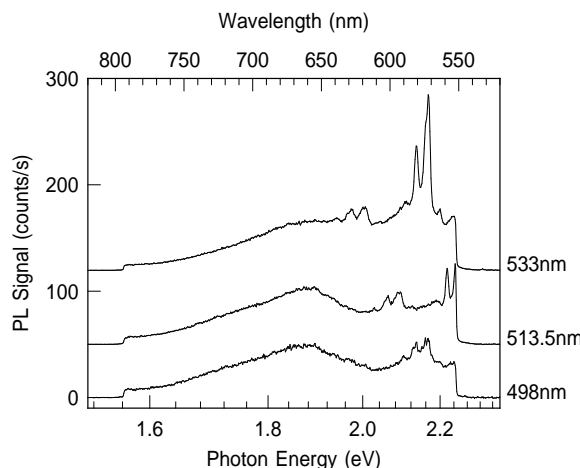


Abb. 5.2: Lichtemission einer 2.7 ML starken PTCDA Bedeckung auf Au(111) unter einem Winkel von 72° zur Oberflächennormale für verschiedene Photonenenergien, normiert auf 1mW Laserleistung. Das Ramansignal verschiebt exakt proportional zur Photonenenergie, die danebenliegende energetisch breite Photolumineszenzkomponente bei 1.88 eV ist von diesem Versub unbeeinflusst.

Da das Signal der Monolage auf Gold vom Ramansignal überlagert wird, können wir, anders als auf der Silberoberfläche, nicht ausschließen, dass zusätzlich auch eine schwache PL Emission aus der ersten Schicht stattfindet.

Bei Bedeckungen oberhalb 1 ML ist allerdings auf beiden Metallen eine Photolumineszenzemission sichtbar, die bei 2.10 eV bzw. 2.14 eV liegt (M). Zusätzlich zeigen sich die vibronischen Übergänge, die wie beim Spektrum der Einzelmoleküle 2.3 im Abstand von 0.17 eV liegen (M_{vib}). Beim Gold werden diese allerdings vom Ramansignal weitestgehend verdeckt.

Eine Emission an energetisch naher Position konnte zuvor nur für deutlich dickere Schichten von 20 ML und mehr für PTCDA/Ag(111) beobachtet werden [20, 144]. Aufgrund der nicht eindeutigen Eigenschaften konnte allerdings keine eindeutige Zuweisung zu einem exzitonischen Zustand erfolgen. Da eine Abhängigkeit zwischen der Emissionsintensität und der gewachsenen Kristallstruktur feststellbar war, wurde die Emission vorbehaltlich einem Zustand zugeschrieben, der sich an Defekten den Phasengrenzen der PTCDA Kristallite stabilisiert und dadurch im Vergleich zu anderen Volumenzuständen stärker gebunden ist [20].

Die hier gezeigten Aufnahmen der zweiten Schicht mit separiertem Signal zeigen jedoch eine große Ähnlichkeit zur Messungen der Monolage mit DRS von PTCDA

auf Glimmer, die von Proehl *et al.* [140] vorgenommen wurden, und von PTCDA auf Au(111), die in der gleichen Arbeitsgruppe von Forker *et al.* [143] veröffentlicht worden sind.

Diese wurde der Anregung des Monomers zugeordnet, die auf ein einzelnes Molekül, beziehungsweise eine Schicht in Stapelrichtung begrenzt ist. Die Emission deckt sich zusätzlich, abgesehen vom energetischen Verschiebung der Gesamtemission, mit der PL Emission von gering konzentrierter Lösung des PTCDA in Dimethylsulfoxid [133] und Dichlormethan [147], was ein starkes Indiz für eine Lokalisierung auf ein einzelnes Molekül darstellt.

Da die absoluten Energiepositionen im Vergleich zur Absorptionsspektroskopie und der Photolumineszenz der Lösung stark verschoben sein können, ist eine direkte Aussage über die Ordnung der vibronischen Übergänge oftmals schwierig. Aufgrund des bekannten Emissionsmaximums der Lösung bei ca. 530 nm (2.34 eV) [147], die sehr nahe am Anregungsmaximum von 520 nm (2.38 eV) liegt und dem bekannten Abstand der vibronischen Nebenbanden von ca. 0.17 eV, dürfte es sich bei der um 2.1 eV gelegenen Emission aber um den (0-1) Übergang des Zustandes handeln.

Aufgrund der Signalform und der energetischen Abstände der angeregten Niveaus lässt sich die Emission M also einem Zustand zuordnen, der auf ein einzelnes PTCDA Molekül lokalisiert ist. Er wird daher im Folgenden mit dem Namen Monomer bezeichnet. Die Benennung als Frenkel Exziton könnte zu Unklarheiten führen, da wie in den Grundlagen beschrieben, in der Literatur ebenso ein exzitonischer Zustand mit dieser Bezeichnung im Bulksystem vorkommt.

Für höhere Bedeckungen des PTCDA auf Ag(111) nimmt die Signalintensität dieses Zustandes um mehr als 2 Größenordnungen zu und senkt sich energetisch schrittweise um bis zu 25 meV für die 18 ML ab. Auf der Goldoberfläche ist ebenfalls eine Intensitätszunahme vorhanden. Ein entsprechender Energieverschiebung wird aber nicht direkt sichtbar, wobei erneut das Ramansignal eine Detailbetrachtung vereitelt. Die geringen Unterschiede in der Energieposition des Zustandes M für dünne Schichten abhängig vom Substrat könnten durch die geänderte elektronische Umgebung aufgrund der unterschiedlichen Bindung zum Metall hervorgerufen werden. Warum der Energieunterschied bei steigenden Dicken allerdings zunimmt, konnte nicht abschließend ermittelt werden.

Für wachsende Schichtdicken zwischen 2 ML und der jeweils dicksten untersuchten Schicht ist ein gradueller Übergang von der Emission des Monomers hin zu einer spektralen Form vergleichbar des Volumenkristalls des PTCDA in gemischter α - und β -Phase zu sehen. Zusätzlich zum Monomer und den vibronischen Nebenbanden finden sich zwei weitere klar getrennte Ausschläge, die in Bild 5.1 nach den bekannten Emissionen des Volumenkristalls mit Y und E angegeben sind.

Für die hier genutzte Mischschicht und einer Substrattemperatur von 90 K ist im Volumenkristall eine Emission des CT1-Exzitons an Position Y und eine Überlage-

rung des CT1, des CT2 und des Excimers an Position E zu erwarten. Das Frenkel Exziton des Volumenkristalls hingegen sollte nicht mehr sichtbar sein. Die Messungen der dicken Schichten (18 ML auf Ag(111) und 9.2 ML auf Au(111)) zeigen das erwartete Spektrum des Volumenkristalls unterhalb einer Energie von 2 eV, so dass die Peakzuordnung direkt erfolgen konnte.

Der Übergang zwischen der Signalform der Einzelmoleküle und der Emission der Volumenkristallstruktur findet im Vergleich zur Absorptionsmessung mittels DRS allerdings stark verzögert statt.

Auf dem isolierenden Glimmersubstrat, gezeigt in Bild 2.14, findet sich schon ab einer teilweisen Bedeckung über der Monolage eine deutliche Absorption in die CT-Exzitionen beziehungsweise das Excimer. Ab einer geschlossenen Bedeckung der zweiten Lage überwiegt diese bereits in der Intensität im Vergleich zur Absorption des Monomers. Auf dem Goldsubstrat ist ein ähnliches Verhalten [143] ersichtlich, das allerdings um die Dicke einer Monolage verschoben ist. Die erste Schicht zeigt keine Peakstruktur. Die zweite Lage absorbiert in Monomercharakteristik und der Übergang zu einer Oligomerabsorption ist zwischen drei und vier Lagen weitestgehend abgeschlossen.

In unserer Messung der PL hingegen vollzieht sich der Übergang vom Monomerspektrum (M) zur oligomerdominierten Emission (Y, E) deutlich verzögert. Auf Au(111) überwiegt die Emission der Oligomerzustände ab 4.2 ML. Auf dem Ag(111) Substrat ist der Übergang sogar bei einer Bedeckung von 9 ML noch nicht vollständig abgeschlossen. Insbesondere der Zustand E wächst signifikant schneller auf der Goldoberfläche, als auf dem Silber. Sehr geringe Emissionen der Zustände E und Y zeigen sich hingegen schon für Schichten bis hinab zu 2 ML.

Setzt man die zuvor gut begründete gleiche Struktur der PTCDA Schichten auf beiden Metallen voraus, so ist anzunehmen, dass der verzögerte Übergang durch das vom Metall hervorgerufene unterschiedlich starke PL quenching hervorgerufen wird. Eine Reduktion der Intensität durch nicht strahlenden Zerfall führt dabei automatisch zu einer überproportionalen Dämpfung optisch langlebiger Zustände. Zusätzlich würde ein unterschiedlich starkes Quenching der einzelnen Zustände für eine weitere Änderung des dickenabhängigen Intensitätsverlaufs sorgen, das sich in einer veränderten Gesamtsignalform je nach Bedeckung widerspiegelt. Davon ausgehend werden die Zustände E und Y auf Au(111) generell schwächer gedämpft als auf Ag(111). Dieses Ergebnis der spektralen Betrachtung deckt sich mit der zeitaufgelösten Betrachtung der 2PPE, in der tendenziell kürzere Lebensdauern auf dem Silbersubstrat beobachtet wurden. Zusätzlich ist ersichtlich, dass der Zustand Y entweder im Verhältnis stärker, oder der Excimerzustand E deutlich schwächer gequenchet wird.

5.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenzuntersuchungen

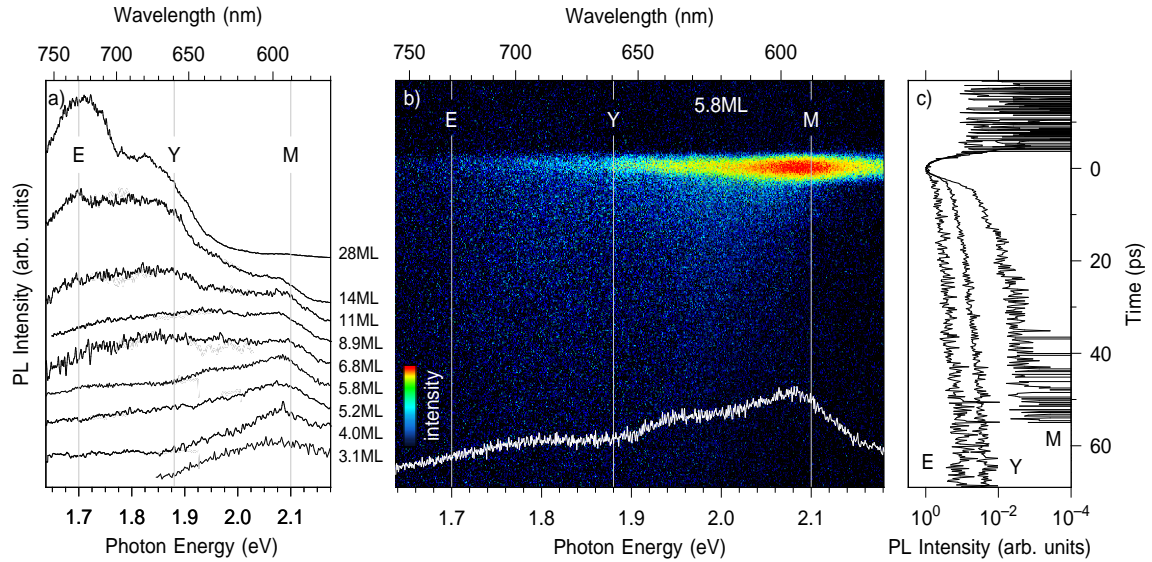


Abb. 5.3: a): Photolumineszenzspektren verschiedener Schichtdicken PTCDA auf Ag(111), angeregt mit 3.1 eV bei einer Proben temperatur von 90 K, gemessen mit der Streak-Kamera. Die Spektren wurden nachträglich aus 2-3 Einzelmessungen zusammengefügt. b): Zusammenschnitt aus zwei Streak-Kamerabildern des Photolumineszenzsignals von 5.8 ML PTCDA auf Ag(111) im Photonenzählmodus. Die weiße Linie zeigt das vertikal integrierte Signal, das die Summe der Emission innerhalb von 80 ps nach dem eintreffenden Laserimpuls darstellt. c): Die Transienten entstehen durch die horizontale Integration des Signals in einem Energiefenster von 0.1 eV um die markierten Positionen, die im Maximum der aus Abbildung 5.1 bekannten Zustände liegen.

Um die Ergebnisse der zeitaufgelösten 2PPE mit der Photolumineszenzemission auch quantitativ vergleichen zu können, wurden zusätzliche Messungen mit hoher Zeitauflösung durchgeführt. Die im Folgenden gezeigten Daten sind mit der in Abschnitt 3.1.3 vorgestellten Streak-Kamera entstanden. Das UHV System und der Lichtkollektor blieben dabei unverändert, lediglich das bisherige Spektrometer und die ICCD-Kamera wurden ausgetauscht. Die Daten sind jeweils zusammen mit der 2PPE innerhalb der gleichen Messperiode entstanden, stammen aber größtenteils von frisch präparierten Schichten mit identischen Präparationsparametern, wodurch die geringfügigen Abweichungen der Schichtdicken zustande kommen.

Da bei den Streak-Kamera Aufnahmen im zeitaufgelösten Messmodus generell eine sehr kurze Fensterung stattfindet, sind diese weniger anfällig gegen Restlicht aus dem umgebenden Messraum als sämtliche Messungen mit der ICCD Kamera. Zur Sicherheit wurde dennoch analog zur ICCD Messung das Labor abgedunkelt und von jeder Aufnahme des Signals ein Darkframe mit identischen Messparametern subtrahiert.

Das Signal der Streak-Kamera ist daher weitestgehend untergrundfrei.

Das Bild 5.3 zeigt in der Mitte anhand eines Beispiels die Funktionsweise der Datenextraktion aus den Streak-Kamera Aufnahmen. Hier ist eine aus zwei Einzelbildern zusammengefügte Falschfarbendarstellung der Aufnahme einer mitteldicken Schicht (5.8 ML) PTCDA auf Ag(111), angeregt mit 3.1 eV bei 90 K abgebildet. In einer einzelnen Aufnahme erhält man eine zweidimensionale Abbildung mit der energetischen Aufspaltung in x-Richtung und der Zeitabhängigkeit in y-Richtung als 512 mal 512 Bildpunkte messendes Array. Der Energiebereich wird durch die Gitterdrehung innerhalb des kalibrierten Spektrometers eingestellt, der vermessene Zeitausschnitt kann über vordefinierte Einstellungen der Elektronik ausgewählt werden, wodurch sich die Geschwindigkeit des Gradienten der Streakspannung ändert. In diesem Beispiel wurde der Zeitbereich ST2 gewählt, der eine Zeitdauer von ca. 100 ps abbildet. Dieser wurde generell für alle Messungen mit höchster Zeitauflösung verwendet und lieferte eine Zeitauflösung, die abhängig von der Laserstabilität zwischen 0.7 und 1.2 ps schwankte. Der prinzipiell noch schnellere Modus ST1 (50 ps Zeitbereich) brachte keine messbare Verbesserung der Zeitauflösung, schränkte aber den Messbereich unnötig ein. Zusätzliche Aufnahmen mit einem Zeitbereich von 2 ns (ST6) und einer Zeitauflösung von ca. 15 ps wurden getätigt, sofern die Lebensdauer eines langlebigen Zustandes den Messbereich der 100 ps deutlich überstieg, was für dickere Schichten im niederenergetischen Energiebereich zumeist der Fall war.

Um spektrale Informationen zu gewinnen, kann das zweidimensionale Array nun entlang der y-Achse aufsummiert werden. Da mit dem kalibrierten Spektrometer der Streak-Kamera ein Spektralbereich von maximal 115 nm pro Bild aufgenommen werden konnte, mussten jeweils 2-3 Einzelaufnahmen pro Messparametersatz nacheinander getätigt werden, um eine vollständige Übersicht der Emission zu erhalten.

Die Spektren des PTCDA auf Ag(111) auf der linken Seite von Abbildung 5.3, die mit Blau (3.1 eV) angeregt wurden, sind jeweils aus diesen Einzelbildern zusammengeschnitten, wobei die Intensitäten so angepasst wurden, dass sich die einzelnen Spektren nahtlos verbinden. Die Daten wurden bis zur Schichtdicke von 6.8 ML im Kameramodus „Fokus“ aufgenommen, in dem die Messung ungefenstert und somit zeitlich vollständig integrierend erfolgt. Zwischen 5.8 ML und 4.0 ML wurde im Streakmodus ST6 gemessen und über den Zeitbereich von 2 ns aufsummiert, das Spektrum aus einem Einzelbild der 3.1 ML dicken Schicht umfasst lediglich einen Zeitbereich von 100 ps (ST2), nach welchem allerdings keinerlei Intensität mehr nachweisbar war.

Die veränderten Messparameter innerhalb der Serie ergeben sich aufgrund des geringen Photolumineszenzsignals der dünnen Schichten und der damit einhergehenden sehr langen Messzeiten. Die spektralen Daten der dünnsten Schichten wurden direkt aus den zeitaufgelösten Messungen extrahiert und nicht erneut mit optimierten Parametern aufgenommen. Dies erklärt auch die generell schlechte Energieauflösung, da die Spaltgröße des Spektrometers auf bis zu 0.4 mm vergrößert wurde, um an dieser Stelle keinesfalls Intensität des eintreffenden Signals zu verlieren. Aufgrund des

generell weit geöffneten Eintrittsspalts > 0.1 mm sind die energetisch scharfen Ausschläge der Ramanlinien auf Au(111) bei Aufnahmen der Streak-Kamera nicht als eigene Ausschläge auszumachen. Die Messzeiten pro Bild mussten dennoch um einen Faktor 4–5 im Vergleich zum ICCD Aufbau erhöht werden. Dies führte beispielsweise zu einer Messzeit von ca. 2 Stunden für ein Einzelbild der 3.1 ML.

Eine letzte Einschränkung in der Qualität der spektralen Daten ergab sich aufgrund von Empfindlichkeitsinhomogenitäten entlang der Energieachse des Multichannelplates bzw. des CCD-Chips der Streak-Kamera, die sich besonders im Zusammenschchnitt bemerkbar machten. Trotz rechnerischer Nachbearbeitung in der zugehörigen Software der Arbeitsgruppe Koch kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Form der Spektren leicht verfälscht ist und sich hierdurch auch die Lage der Maxima geringfügig verschoben hat. Entlang der Zeitachse war die Inhomogenität erfreulicherweise wesentlich geringer und nur in wenigen logarithmischen Darstellungen überhaupt auszumachen.

Die energieaufgelösten Daten der Streak-Kamera werden aus oben genannten Gründen quantitativ nicht weiter ausgewertet und dienen lediglich zum optischen Vergleich mit den deutlich hochwertigeren Spektren aus Bild 5.1. Trotz der geringeren Datenqualität konnte allerdings das schichtdickenabhängige Emissionsverhalten des PTCDA auf Ag(111) mit der zweiten Serie präparierter Schichten vollständig reproduziert werden. Der Übergang von der PL Emission der Monomere zur Oligomeremission der Volumenzustände lag erneut bei ca. 4 ML.

Auch der Vergleich der mit 2.43 eV angeregten PL Spektren des PTCDA auf Ag(111) mit den folgenden durch 3.1 eV angeregten Streak-Kamera Messungen zeigt identische dickenabhängige Eigenschaften. Der Übergang zur volumenkristallartigen Emission erfolgt auch hier im Vergleich zum Goldsubstrat deutlich verzögert und findet erneut bei Schichtdicken von ca. 9 ML statt.

Neben der vertikalen Aufsummierung der Zählereignisse, gibt ein horizontaler Ausschnitt den zeitlichen Verlauf der PL Emission wieder. Aufgrund der ohnehin hohen spektralen Breite der Signalaussschläge und der gewählten Messparameter, die auf eine hohe Zeitauflösung optimiert wurden, beschränken wir uns im Folgenden auf eine Auswertung an drei getrennten Energiepositionen. Die Transienten der bekannten Zustände M, Y und E werden durch Summation eines jeweils 0.1 eV breiten Energiebereichs um die in Abbildung 5.3 gezeigten Positionen extrahiert. Dies ergibt die normierten Transienten für Au(111) 5.4 und Ag(111) 5.5.

In der halblogarithmischen Darstellung ist in der rechten Flanke des Abfalls auf dem Goldsubstrat 5.4 eine leichte Unregelmäßigkeit des Signalverlaufs festzustellen. Die Schulter, die bei ca. 250 ps im Bild oben rechts deutlich wird, ist auf ein Übersprechen in der Elektronik der Streak-Kamera zurückzuführen. Eine geringfügige Ungleichmäßigkeit der Empfindlichkeit des CCD Detektors bzw. des vorgeschalteten MCP bei kleinem Signal wird zusätzlich bei kurzlebigen Signalen und hoher Zeitauflö-

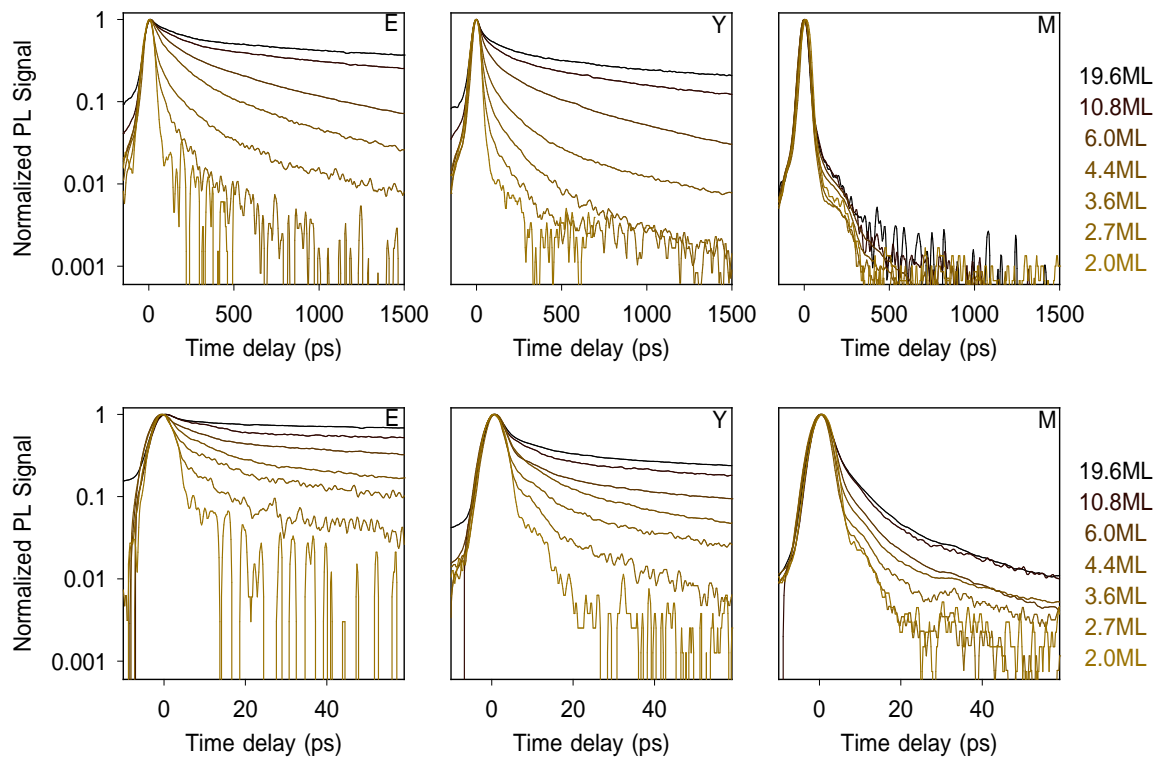


Abb. 5.4: Transienten der Streak-Kamera Untersuchungen an den Energiepositionen der drei exzitonen Zustände für verschiedene Dicken des PTCDA auf Au(111), gemessen bei einer Temperatur von 90 K. Oben ist die Messerie mit weitem Zeitbereich, unten die Messungen mit höchster Zeitauflösung dargestellt.

sung für Zustand M als Signaleinbruch bei ca 25 ps sichtbar. Beide Artefakte werden allerdings durch die Darstellungsform überproportional stark betont und wirken sich beim Fit der Daten kaum merklich aus. Für die 10.8 und 19.6 ML dicken Schichten findet sich an Energieposition E und Y ein Signal vor dem Eintreffen des Laserimpulses zum Zeitnullpunkt. Dies ist kein Messartefakt, sondern auf die hohe Repetitionsrate des Lasers von 12.5 ns zurückzuführen. Durch die recht lange Lebensdauer der dicken Schichten ist das PL Signal nach einem Laserzyklus noch nicht wieder auf null abgefallen.

Das feiner gestufte Rauschen der Ag(111) Daten 5.5 bei Schichten unterhalb von 6 ML und die dadurch scheinbar etwas höhere Zeitauflösung ist durch die Verwendung des Photonenzählmodus (engl.: photon-counting) für diese Schichten hervorgerufen, in dem für jeden Einschlag eines Photons nur dessen Schwerpunkt auf dem CCD-Chip als ein Zählereignis registriert wird. Diese Messmethode ist bei sehr geringem Signal geeignet, um den Untergrund noch effektiver zu unterdrücken und Ungleichmäßigkeiten der CCD Kamera auszugleichen zu können. Die Zeitauflösung der Ag(111) Messungen ist im Vergleich zum Au(111) (OPO Lasersystem) aufgrund der kürzeren Laserimpulse und des günstigeren Triggersignals um einen Faktor von ca. 1.5 höher.

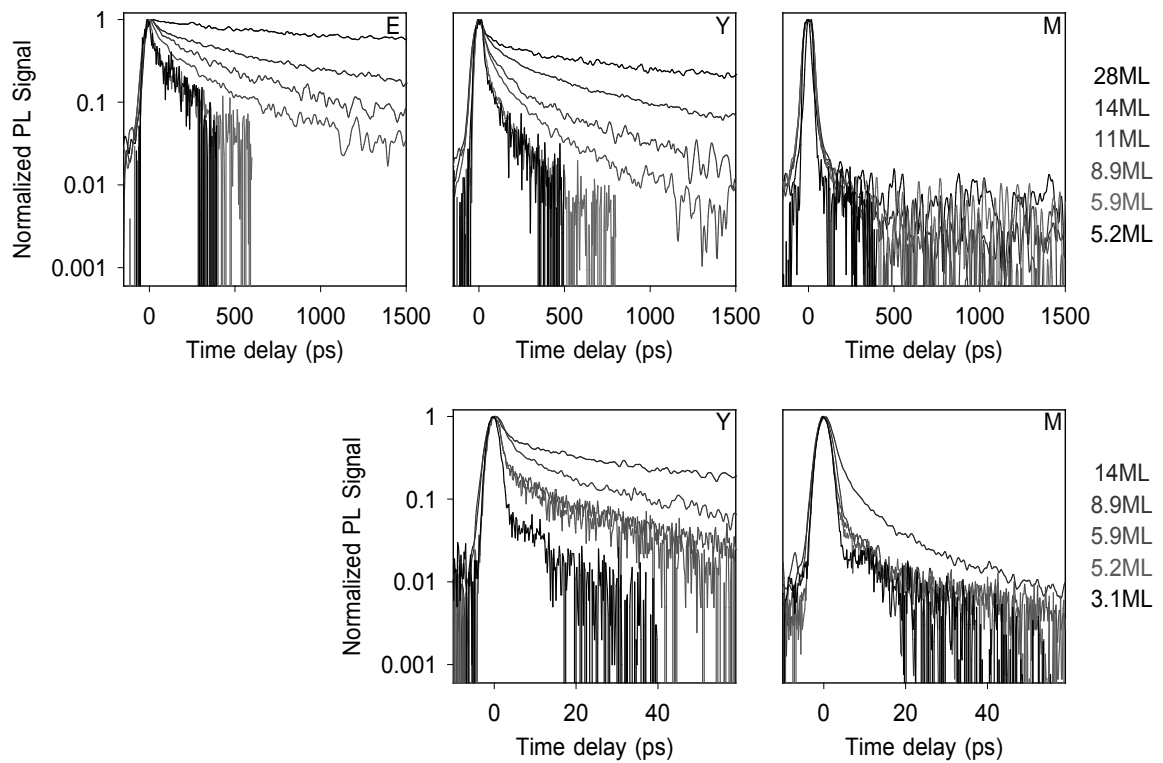


Abb. 5.5: Transienten gemäß Bild 5.4 von PTCDA auf Ag(111), angeregt mit 3.1 eV. Es sind nicht alle Datensätze dargestellt, damit sich die einzelnen Zerfälle mit dem Auge noch unterscheiden lassen. Die Messung noch dünnerer Schichten war mit dieser Anregung aufgrund der geringeren Signalintensität nicht möglich. Aus dem gleichen Grunde musste auch auf eine systematische Untersuchung des Zustandes E mit hoher Zeitauflösung verzichtet werden.

Unabhängig von den experimentellen Details zeigen sich bereits die sehr unterschiedlichen Lebensdauern der beteiligten Zustände. An Position M besteht der Zerfall im Wesentlichen aus einem sehr schnellen Abklingen, dessen Zerfallskonstante mit der zur Verfügung stehenden Energieauflösung kaum quantifiziert werden kann. Schwach überlagert findet sich, insbesondere bei zunehmender Schichtdicke auf Au(111), ein Signalteil aus Zustand Y, der aufgrund der energetischen Breite des CT Exzitons nicht vollständig getrennt werden konnte. An Position Y liegt eine Überlagerung aller drei Zustände vor, wobei allerdings Zustand Y die höchste Intensität beisteuert. Im Energiebereich E ist aufgrund der spektralen Form zu erwarten, dass der Einfluss des Monomers M wesentlich geringer ausfällt. Für die sehr dünnen Schichten, für die Zustand E und Y überproportional vermindert sind, ist aber noch immer eine kurze Lebensdauer erkennbar, die vermutlich aus dem zweiten vibronischen Übergang des Monomers stammt, der bei ca. 1.75 eV emittiert. Das wesentliche Signal allerdings besteht aus einem langlebigen Zerfall und einem nicht unerheblichen Einfluss des Zustandes Y, der sich ohne einen mathematischen Fit nicht direkt trennen lässt.

Durch die direkte Gegenüberstellung der Daten auf beiden Substraten ist es aber auch ohne eine computergestützte Auswertung ersichtlich, dass die Lebensdauern auf Ag(111) tendenziell deutlich geringer als auf Au(111) ausfallen, was sich insbesondere bei Schichtdicken unterhalb von 14 ML bemerkbar macht.

5.3 Fit der zeitaufgelösten Photolumineszenzuntersuchungen

Ebenso wie bei den zeitaufgelösten Messungen der 2PPE soll an dieser Stelle ein grober Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und den Lebensdauern der einzelnen Zustände hergestellt werden. In der 2PPE wurde hierzu durch einen dreifachen exponentiellen Fit jede Transiente quasi in drei Zeitbereiche aufgeteilt und letztendlich die längste der drei Lebensdauern der jeweiligen Schicht zugewiesen. Hierbei konnte nicht zwischen den beteiligten angeregten Zuständen unterschieden werden, wodurch sich der Signalursprung nicht abschließend feststellen ließ.

Die TRPL bietet nun den großen Vorteil, dass sich innerhalb des Spektrums die exzitonen Zustände unterscheiden lassen. Für die Auswertung erschwerend kommt allerdings hinzu, dass sich die Lebensdauern dieser drei Zustände wie oben beschrieben, teilweise überlagern. Dies bietet zusätzlich zur Summe der Lebensdauern aus den unterschiedlich weit entfernten Schichten eine weitere Komplikation in der Auswertung. Im Gegensatz zum Fit der 2PPE Transienten sind die Hilfskomponenten τ_{short} und τ_{medium} , die für die Beschreibung des Zerfalls im Zeitbereich bis ca. 2 ps genutzt wurden, in der Streak-Kamera Messung aufgrund der deutlich geringeren Zeitauflösung prinzipiell nicht bestimmbar. Die Fitroutine wurde daher wie folgt abgewandelt.

Gefittet wurde zunächst der weitestgehend getrennt emittierte Zustand M über den monoexponentiellen Teil aus Formel 4.1. Für diesen ergab sich unabhängig von der untersuchten Schicht und dem Substrat lediglich eine Lebensdauer in Höhe der Zeitauflösung der jeweiligen Messung von 1 – 3 ps bei den hochaufgelösten Messungen und 20 – 30 ps in der Messung mit weitem Zeitbereich. Dieser Zustand ist somit so kurzlebig, dass seine Zerfallsdynamik selbst mit der hochauflösenden Streak-Kamera nicht direkt zugänglich ist. Ob ein systematischer Zusammenhang mit der Schichtdicke besteht, kann daher nicht direkt geprüft werden. Das Ergebnis des Fits mit hoher Zeitauflösung ist in Bild 5.6 als ungefüllte Kreise eingezeichnet und stellt jeweils eine Obergrenze für die Lebensdauer des Monomers dar.

Die hochaufgelösten Transienten an der Position des CT-Exzitons konnten gut mit einem doppelt exponentiellen Zerfall angenähert werden. Hierbei ergab sich neben dem schon bekannten Zahlenwert für das Monomer eine zweite längere Lebensdauer, die stark mit der Schichtdicke skaliert. Diese Lebensdauer wird nun dem CT Exziton zugeordnet. Der Signalanteil dieser zweiten Lebensdauer steigt in erster Näherung

linear mit der Bedeckung von ca. 10 % bei 3 ML auf 30 – 40 % bei 14 ML (Au(111)) bzw. 19.6 ML (Ag(111)) an.

Insbesondere beim qualitativ höherwertigen Signal des Au(111) ist allerdings festzustellen, dass dieser doppelt exponentielle Zerfall die Werte nicht exakt reproduziert. Dies liegt zum einen in der tatsächlich komplizierteren Signalform, die sich, wie in der Auswertung der 2PPE 4.2 beschrieben, aus den unterschiedlichen Lebensdauern aller geschichteten Lagen zusammensetzt. Zum anderen wird hier das überlagerte Excimer E ignoriert, das wie bereits in der Transientenübersicht ersichtlich, eine noch längere Lebensdauer besitzt und in diesem Zeitbereich Signale mit sehr geringer Intensität beisteuert. Die Lebensdauer des CT Exzitons wird durch dieses Vorgehen voraussichtlich etwas zu lang abgeschätzt.

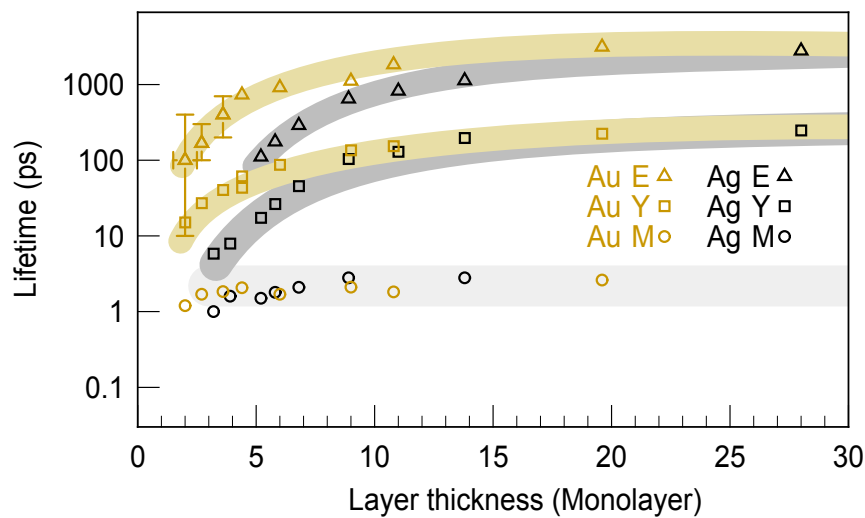


Abb. 5.6: Dickenabhängige Lebensdauern der drei Molekülzustände der Streak-Kamera Messung. Die Datenpunkte sind das Ergebnis des im Text beschriebenen Fits mittels Exponentialfunktionen. Als Führung für das Auge sind die goldfarbenen und grauen Bereiche hinzugefügt, um die zahlreichen Messergebnisse leichter trennen zu können und den Verlauf der Änderung in Abhängigkeit der Schichtdicke hervorzuheben.

Nachdem auf diese Weise für jede Schichtdicke die beiden Lebensdauern der Zustände M und Y bestimmt wurden, betrachten wir anschließend Zustand E. Für dessen Energieposition war bereits aus den Rohdaten der Streak-Kamera und aus den Daten der spektralen Photolumineszenz 5.1 ersichtlich, dass zum einen die Intensität bei dünnen Schichten sehr gering wird und zum anderen die Lebensdauer deutlich länger als im Bereich höherer Energien ist. Die Zahl der Zählereignisse wurde dadurch insbesondere bei der Messung dünner Schichten auf dem Silbersubstrat bei hoher Zeitauflösung (ST2) so gering, dass eine Auswertung nicht mehr sinnvoll erschien. Die Auswertung dieser Lebensdauer erfolgt daher aufgrund der zeitlich geringer aufgelösten Daten (ST6), die zusätzlich zur besseren Statistik der Zählereignisse auch dem Zeitbereich dieser Lebensdauer besser entsprechen.

Es erfolgt an Position E ein triexponentieller Fit der Daten, bei dem sich erneut die beiden bekannten Werte der Zustände M und Y mit einer geringen Abweichung und zusätzlich eine deutlich längere Lebensdauer ergibt. Diese lange Lebensdauer wird in Bild 5.6 jeweils als Dreieckssymbol dargestellt. Für die sehr dünnen Schichten unterhalb von 5 ML ließen sich aufgrund der Datenqualität keine Ergebnisse für das Silbersubstrat ermitteln und die Ergebnisse mit Goldsubstrat sind recht ungenau, was anhand der großzügigen Fehlerbalken in Bild 5.6 dargestellt wurde. Der tatsächliche Fehler dürfte deutlich geringer sein.

Zum Test der Konsistenz aller Fitergebnisse wurde zusätzlich an Energieposition Y mit geringer Zeitauflösung (ST6) und triexponentiellem Zerfall ausgewertet. Die Abweichung der Werte für Zustand Y betragen beim PTCDA/Au(111) bei dicken Schichten > 9 ML ca. 10 %. Bei dünneren Schichten wächst die Abweichung bis auf einen Faktor zwei an. Bei PTCDA/Ag(111) ist die Ungenauigkeit generell etwas größer und schwankt um Faktoren zwischen 1.4 und 3. Für den Excimerzustand ergeben sich maximale Abweichungen um den Faktor zwei bei beiden Substraten.

Die Unsicherheit in den Fitergebnissen erscheint zunächst recht groß. Sie ist im Vergleich der Lebensdauerunterscheide der einzelnen Zustände innerhalb einer Schicht, die sich zumeist um mehr als eine Größenordnung voneinander unterscheiden, aber erfreulich gering. Damit bestärkt sich die Einschätzung, dass die Lebensdauern der drei Zustände tatsächlich wie beabsichtigt getrennt voneinander extrahiert werden konnten. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Änderungen der Lebensdauern zwischen den verschiedenen Schichtdicken sehr gravierend sind und sämtliche Daten daher in halblogarithmischer Darstellung gezeigt wurden.

Eine weitere Methode der Lebensdaueranalyse mit dem Fitprogramm „OPTIMUS global lifetime analysis“ (GLA) von C. Slavov *et al.* [171] findet sich im Anhang A. Die Zahlenwerte der oben dargestellten Auswertung konnten durch die zusätzliche Routine für Messungen mit gutem Signal-zu-Rauschverhältnis reproduziert werden.

Die Zustände aller aufgenommenen Schichtdicken zerfallen allerdings noch immer deutlich schneller, als die äquivalenten Zustände des PTCDA Volumenkristalls. Die festgestellten Lebensdauern in der Literatur lagen im entsprechenden Energiebereich mit 12.7 ns und 33.5 ns bei einer Proben temperatur von 11 K [136] um eine Größenordnung über den Lebensdauern der gequenchten Molekülzustände bei 20 ML.

Eigene Messungen von großen Kristalliten, die beim Tempern der PTCDA/Ag(111) Schichten auf 400 K entstehen, zeigen bei einer Messtemperatur von 90 K einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Lebensdauer von 21 ns [43]. Die strahlende Rekombination der angeregten Zustände ist demnach wesentlich langsamer als das Quenching durch das Metall und trägt damit nicht wesentlich zum Zerfall der Zustände Y und E im untersuchten Schichtbereich bei.

Vergleichen wir beide Metallsysteme untereinander, so finden wir sehr ähnliche Lebensdauern bei den dicksten untersuchten Schichten, aber eine signifikant schnellere Lebensdauerabnahme bei dünnen Schichten auf dem Silbersubstrat.

Da sich die PTCDA Schichten nach allen Erkenntnissen der Literatur und der eigenen Probencharakterisierung 3.3 strukturell ab der Bilage zwischen den Substraten nicht wesentlich unterscheiden, müssen die Materialeigenschaften der Substrate selbst, beziehungsweise die Wechselwirkung des Substrats mit dem PTCDA von entscheidender Bedeutung für die Photolumineszenzlöschung und damit für den Ladungstransport sein. Es sind zwei Transfermechanismen plausibel, in denen sich beide Materialien deutlich unterscheiden könnten.

Zum einen ist die Kopplung der ersten Moleküllage an das Metall bekanntermaßen unterschiedlich. Auf Ag(111) ist die erste Lage deutlich stärker gebunden, so dass man von einer Chemisorption mit Elektronenaustausch im Gegensatz zur Physisorption auf Au(111) spricht. Zusätzlich bildet sich auf Ag(111) der unbesetzte Interfacezustand aus, der einen Überlapp der Wellenfunktion mit dem Silber und dem PTCDA aufweist. Es besteht somit ein wesentlich größerer Unterschied zwischen der elektronischen Struktur der ersten ML auf Ag(111) und den dickeren Schichten, als dies für das Au(111) der Fall ist. Ob diese Strukturänderung aber für den Transfer förderlich ist, oder eine Barriere darstellt, die überwunden werden muss, ist noch zu klären.

Zum anderen ist die Effizienz des direkten Dipol-Dipol Transfers von den Materialparametern des Metalls abhängig.

5.4 Anwendung der Standardmodelle des Dipol-Dipol Energietransfers

Um den Transfermechanismus durch direkte Dipol-Dipol Wechselwirkung isoliert zu quantifizieren, betrachten wir den langlebigen Zustand E, bei dem wir aufgrund seines excimerartigen Charakters zunächst davon ausgehen können, dass er innerhalb der Schichten keine Mobilität besitzt. Dadurch vereinfacht sich das Gesamtmodell erheblich, da kein Hoppingtransfer berücksichtigt werden muss.

5.4.1 Modellierung des Zustands E auf Ag(111)

Als erstes wird das gebräuchliche „surface-damping-model“ nach Persson *et al.* [88] angewandt 2.3.2, das in einer Vielzahl von Veröffentlichungen als Vergleichsreferenz für dünne Schichtsysteme dient [77, 81, 88, 91, 92, 127, 172, 173]. Wie schon erwähnt, wurde das Modell zuvor bei einem sehr ähnlichen System bezüglich des Moleküldipols und des Substrats, dem Biacetyl auf Ag(111) von Alivisatos *et al.* [77] mit guter Übereinstimmung getestet. Die Biacetylschichten sind in dieser Veröffentlichung durch eine Ammoniakschicht (NH_3) variierender Dicke vom Silber getrennt. Durch diese Trennschichten wurden stets einzelne Moleküllagen in definierter Entfernung betrachtet. Die Komplikation der Summation über verschiedene Lebensdauern entfiel somit, wodurch sich diese Untersuchung als Grundlage für die Berechnung der gestapelten Schichten

anbietet. Die für den Dipoltransfer wichtigen Materialkonstanten unterscheiden sich gegenüber unserem System nur geringfügig.

NH₃ spacer: $\epsilon = 1.7$, PTCDA: $\epsilon = 1.9$

Biacetyl emitter: $\epsilon = 1.7$; $\lambda = 520$ nm, Messung bei 40 K

PTCDA emitter: $\lambda = 730$ nm (E), 660 nm (Y), Messung bei 90 K

Aufgrund der Proportionalität $\tau \propto \frac{1}{\omega}$ erwarten wir durch die etwas geringere Frequenz des PTCDA Dipols eine leicht erhöhte Lebensdauer. Die höhere Temperatur in unserem System wirkt diesem aber in nicht exakt bekannter Stärke entgegen. Somit behalten wir die Werte von Alivisatos unverändert bei.

Es ergibt sich im untersuchten Dickenbereich bei Alivisatos *et al.* [77] folgende Näherung für die Lebensdauer in Abhängigkeit zur Entfernung zwischen Metall und Molekül:

$$\tau(d) = [4.5 \cdot 10^7 \frac{b_0}{d^4} q + (1 - q)b_0 + qb_0 R(d)]^{-1} \quad (5.1)$$

Der Wert für die Quanteneffizienz $q = 0.42$ wurde in einem Fit an die Biacetyldaten ermittelt. Die numerisch ermittelte Zerfallsrate $R(d) = 1.7$ gibt den Einfluss des Metalls auf den strahlenden Zerfall wieder.

Der Abstand wird in Einheiten des Ångströms eingesetzt. Die hinteren beiden Summanden der Formel sind der Vollständigkeit halber zwar enthalten, können praktisch allerdings aufgrund der wesentlich höheren Lebensdauern des strahlenden Zerfalls im Vergleich zum gemessenen Signal vernachlässigt werden. Die Zerfallsgeschwindigkeit durch strahlende Rekombination, die identisch mit dem Ergebnis in sehr großer Entfernung ist, wurde aus der oben genannten eigenen Messung großer PTCDA Kristallite zu $b_0 = 1/21.4$ ns übernommen [43]. Der erste Term ergibt damit eine Abhängigkeit der Lebensdauer vom Abstand $\tau = 1.13$ fs $(\frac{d}{\text{Å}})^4$.

Um die Gleichung auf unser System gestapelter Schichten anzuwenden, muss die Summe der unterschiedlich weit entfernten Schichten berücksichtigt werden, was wie folgt implementiert wird:

Die Lebensdauer für jede Einzellege in Entfernung d wurde berechnet. Benötigt werden dazu noch die Abstände der PTCDA Schichten, wobei die Abstände der ersten beiden Lagen durch die Bindung zwischen Metall und Molekül bekanntermaßen leicht modifiziert sind. Dabei wird als Schichtabstand ab der 3 ML der Mittelwert zwischen α - und β -Phase von 3.235 Å eingesetzt [174]. Der Abstand zwischen Ag(111) und erster Lage ist zu 2.86 Å angenommen [14], beim Goldsubstrat wird später der Wert von 3.27 Å verwendet [109]. Lediglich der Abstand zwischen erster und zweiter Lage ist bisher nicht exakt vermessen. Wir verwenden aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der zweiten Lage zur β -Phase den gerundeten Mittelwert zwischen Kristall- β -Phase und Abstand der ersten Lage von 3.1 Å [17]. Beim Gold wird als Abstand zwischen

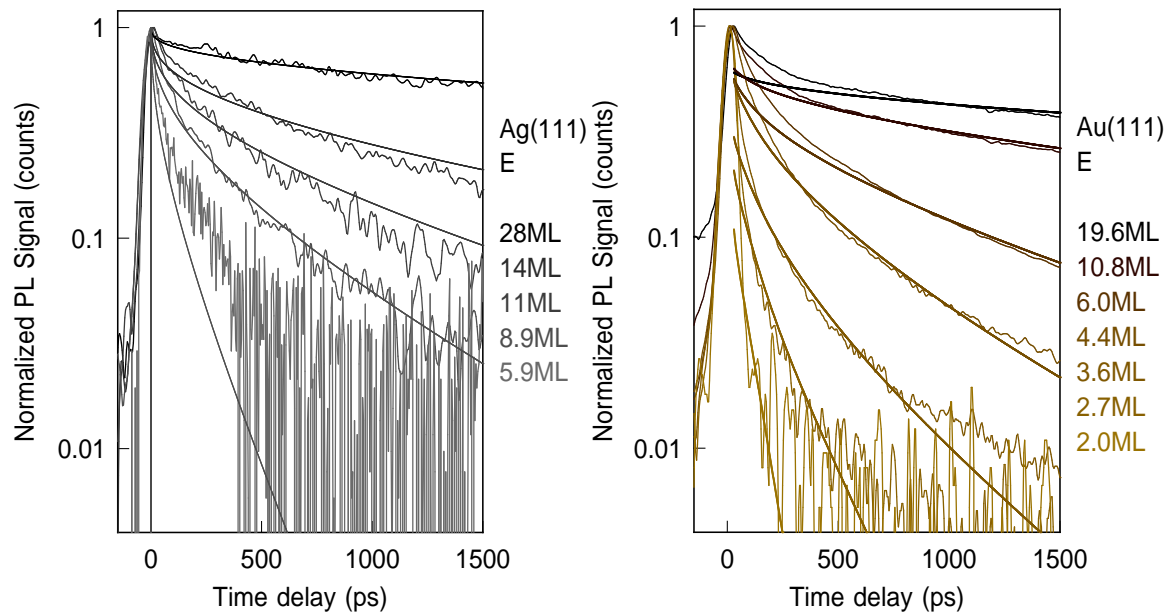


Abb. 5.7: Links: Vergleich des Zerfalls des stationären Zustands E auf Ag(111) mit dem Modell der „surface damping theory“ gemäß Alivisatos *et al.* [77]. Rechts: Transienten des Zustands E auf dem Goldsubstrat und Zerfall nach dem angepassten CPS Modell.

erster und zweiter ML später der Schichtebenenabstand des Volumenkristalls übernommen.

Für die errechneten Lebensdauern wurde jeweils ein auf eins normierter monoexponentieller Zerfall generiert. Die monoexponentiellen Zerfälle wurden bis zur Maximalentfernung, der jeweiligen Schichtdicke, mit gleicher Gewichtung aufsummiert. Teilweise gefüllte Deckschichten sind dabei anteilig in der Summe enthalten. Nicht enthalten ist generell die erste Monolage, da diese wie schon in Abschnitt 5 untersucht, kein Licht emittiert. Anschließend wurde das Maximum des Summensignals, ebenso wie die Messdaten, auf eins normiert. Die Berechnung erfolgt mittels eines zu dem Zwecke erstellten Fortranprogramms.

Die Übereinstimmung der rechnerisch erzeugten Transienten mit den Messdaten ist oben links in Bild 5.7 ersichtlich. In Anbetracht des Vorgehens, bei dem keinerlei Anpassung des Modells an die Messdaten durchgeführt wurde, ist die Übereinstimmung beinahe überraschend exakt. Die kleinen Abweichungen im Zeitbereich der ersten 200 ps und bei der Bedeckung von 5.9 ML (18.6 Å) sind im kommenden erklärt.

Zu Beginn des Zerfalls und für geringere Bedeckungen muss ein erkennbarer Einfluss des Peaks Y und der vibronischen Nebenemissionen des Monomers M auftreten, die wie im Abschnitt 5.2 beschrieben, nicht vom reinen Signal des Excimers E getrennt werden können.

Zusätzlich enthält die 5.9 ML dicke Schicht erhöhte Anteile von Schichten in klei-

nerer Entfernung als 10 Å, für die die hier verwendete Näherung der „surface damping theory“ [88] nicht zwingend gültig sein muss. Der langlebigere Teil der 5.9 ML dicken Schicht stimmt daher auch besser mit dem Modell überein, als der Beginn des Zerfalls. Zuletzt sorgt auch die endliche Zeitauflösung der Messung > 15 ps für eine Abweichung der schnellen Zerfälle.

Trotzdem kann das Quenchen des unbeweglichen Zustandes E auf dem Silbersubstrat sehr präzise mit dem reinen Dipol-Dipol-Transfer zum Metall entsprechend der „surface damping theory“ beschrieben werden. Die gute Übereinstimmung ist erneut ein Hinweis auf die gute Qualität der erzeugten Molekülschichten.

5.4.2 Modellierung des Zustands E auf Au(111)

Wenden wir allerdings dasselbe Modell auf Zustand E der Goldoberfläche an, so findet sich keine sinnvolle Übereinstimmung, weder in der gesamten Quenchinggeschwindigkeit, noch in der Proportionalität der Lebensdaueränderung zur Schichtdicke. Wie bereits in Figur 6.1 ersichtlich, erfolgt der Lebensdauerabfall zu dünnen Schichten generell flacher. Demnach lässt sich unabhängig von den Modellparametern die Abhängigkeit $\tau \propto d^4$ der „surface damping theory“ hier nicht anwenden.

Eine deutlich bessere Übereinstimmung der Lebensdauerabnahme wird durch die Proportionalität $\tau \propto d^3$ erreicht, die dem klassischen CPS Modell [86, 87] entspräche. In diesem Fall zeigt sich hauptsächlich der Volumenkristall des Metalls und nicht die Metalloberfläche für das Quenching verantwortlich. Da die Dipolenergie unterhalb der benötigten Energie für Volumen-Bandübergänge liegt, tritt ein Zerfall in den Volumenkörper aber nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit auf. Daher ist anzunehmen, dass sich ein sehr viel kleinerer Vorfaktor ergibt. Um diesen Proportionalitätsfaktor für die Quenchingeffizienz phänomenologisch zu bestimmen, wird dieser manuell variiert und gemäß der zuvor beschriebenen Summenbildung analog zur „surface damping theory“ mit den gemessenen Transienten verglichen. Die beste Übereinstimmung konnte mit dem Wert $\tau = 250$ fs $(\frac{d}{\text{Å}})^3$ gefunden werden.

Mit diesem Quenchingverhalten werden die langlebigen Signalanteile über den gesamten Schichtdickenbereich gut beschrieben, es treten aber noch immer gewisse Abweichungen in den schnellen Zerfällen auf. Dem wurde in der rechten Darstellung in Figur 5.7 Rechnung getragen, in der die Modelltransienten auf die Intensität der experimentellen Daten bei 750 ps nachskaliert wurden. Der Grund für den deutlich verminderten Dipol-Dipol Transfer zur Oberfläche konnte aus theoretischer Sicht anhand der bekannten Transfermodelle nicht abschließend geklärt werden. Es muss aber ein ausschlaggebender Unterschied in der elektronischen Struktur der Oberfläche bei der Dipolfrequenz des Excimers vorhanden sein.

Die in der Rechnung wesentlichen Parameter der Volumenkristalle, wie der Fermiwellenvektor und damit die Fermienergie, sowie die Plasmonfrequenz, sind bei beiden

Metallen praktisch identisch [65, 175, 176]. Bei genauer Betrachtung der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten ergeben sich zwar Unterschiede, diese variieren aber je nach Veröffentlichung deutlich.

Ein Grund für den Unterschied zwischen beiden Metallen könnte im Oberflächenplasmon des Au(111) zu finden sein, das mit einer Energie von 2.5 eV [168, 169] deutlich näher an der Dipolfrequenz liegt, als es bei Ag(111) mit 3.8 eV [170] der Fall ist.

Bei der ausschließlich auf dem Goldsubstrat auftretenden oberflächenverstärkten Ramanstreuung in der spektralen PL Untersuchung 5.1 wurde bereits auf die unterschiedliche Wechselwirkung der Laserfrequenz mit den Oberflächenplasmonen beider Substrate hingewiesen. In der Herleitung der gebräuchlichen Formeln der „surface damping theory“ werden jedoch Dipole betrachtet, deren Energie unterhalb der Oberflächenplasmonfrequenz des jeweiligen Materials liegt.

Für die Annäherung der Dipolfrequenz an die Frequenz des Oberflächenplasmons finden sich zwar ebenfalls theoretische Erörterungen [78, 88], die aber wiederum im betrachteten Schichtabstand aufgrund der getroffenen Näherung nicht zwingend anwendbar sind. Die Geschwindigkeit des Dipol-Dipol Transfers schwankt in der Theorie nahe der Plasmonfrequenz erheblich.

Es sei noch zu erwähnt, dass eine Zunahme der geometrischen Rauigkeit einer Oberfläche theoretisch zu einer deutlichen Zunahme der Transfergeschwindigkeit führen müsste [78]. Die Beobachtung der abnehmenden Transfergeschwindigkeit auf dem Gold stünde damit diametral einer Zunahme des Ramansignals durch eine höhere Rauigkeit entgegen, sofern jemand diesen Effekt für die Überhöhung des Ramansignals verantwortlich machen möchte.

Ähnlich große Unterschiede zwischen den Substraten Gold und Silber bezüglich des Dipol-Dipol Quenchings von organischen Molekülen sind zuvor bereits mittels Photolumineszenz [91] und „Second Harmonic Generation“ (SHG) [92] beobachtet worden. Die Ergebnisse sind aufgrund der anderen Molekülgeometrien und Dipolenergien zwar nicht direkt vergleichbar, sollen aber dennoch nicht unerwähnt bleiben. In beiden Veröffentlichungen wurde für das Gold eine Dickenabhängigkeit der Lebensdauer $\tau \propto d^3$ und für das Silber eine unbekannte, beziehungsweise eine Abhängigkeit $\tau \propto d^4$ festgestellt. Die Zerfallsgeschwindigkeiten auf dem Silber waren aber in beiden Untersuchungen langsamer als auf dem Goldsubstrat, was aufgrund der oben erwähnten sehr ähnlichen Volumenkristallparameter beider Metalle aber sehr zweifelhaft sein dürfte.

Obwohl der Grund für den deutlich langsameren Dipol-Dipol Transfer zur Goldoberfläche nicht abschließend ermittelt wurde, konnten die Transienten des Zustandes E im Einklang mit den Standardmodellen gut reproduziert werden. Es ergeben sich damit die Proportionalitäten und Vorfaktoren für den reinen Dipol-Dipol Transfer bei einer Energie des Dipols von 1.7 eV, die für den weiteren Vergleich mit den Daten verwendet werden.

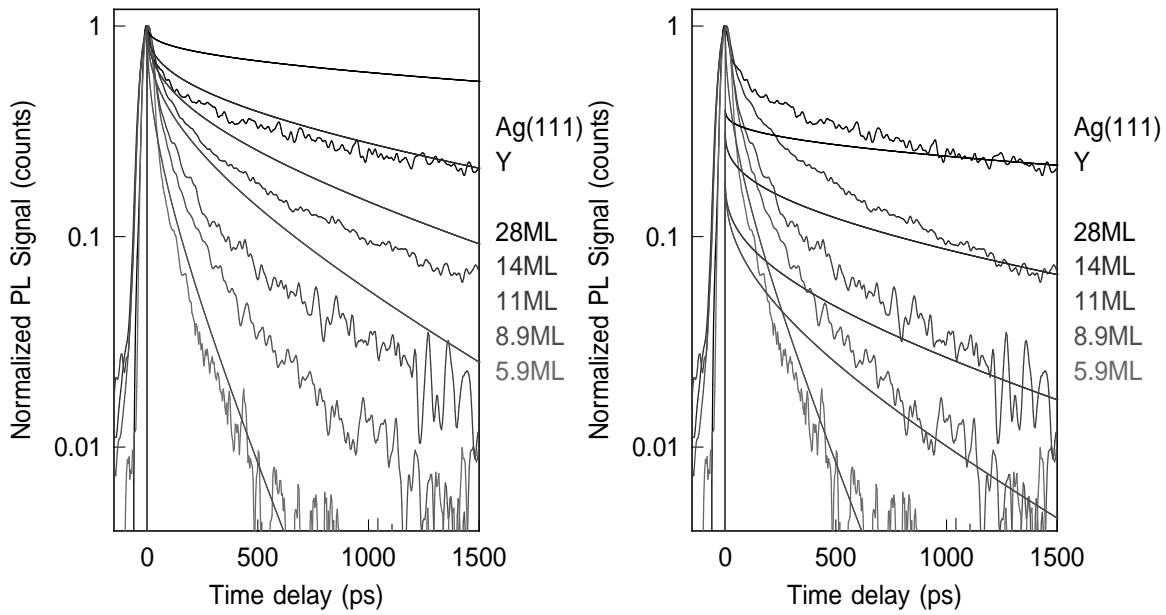


Abb. 5.8: Links: Transienten des Zustands Y, gezeigt für Ag(111), im Vergleich zu den normierten Zerfällen des „surface damping” Modells. Rechts: Veränderte Skalierung der Modellzerfälle durch eine Normierung auf die Intensität der Daten nach langer Zeitdauer. Durch diese Darstellung wird die Bedeutung der kurzlebigen Zerfälle vermindert.

Wenden wir allerdings die gleichen Modelle auf Peak Y, das CT-Exzitons an, so ist unabhängig vom verwendeten Modell und den Vorfaktoren keine sinnvolle Übereinstimmung zu finden.

In Bild 5.8 ist das Ergebnis des „surface damping model” mit der Anpassung der Dipolfrequenz auf 1.88 eV gemäß $\tau \propto 1/\omega$ [88] gezeigt, die laut Modell zu einem um ca. 12 % schnelleren Zerfall von $\tau = 1.01$ fs $(\frac{d}{\text{\AA}})^4$ führen müsste. Auch eine großzügigere Anpassung der Parameter oder die Anwendung der Proportionalität gemäß CPS Modell [86] $\tau \propto d^3$, führt weder zu einer wesentlich besseren Übereinstimmung der Transientenform, noch zur besseren Anpassung an den steileren Verlauf der Lebensdaueränderung. Um das Quenching des Zustandes Y korrekt wiederzugeben, ist demnach ein weiterer Transferkanal nötig, der auch im Regime dickerer Schichten eine Auswirkung auf die Signalform zeigt.

Kapitel 6

Vergleich der Lebensdauern aus 2PPE und PL

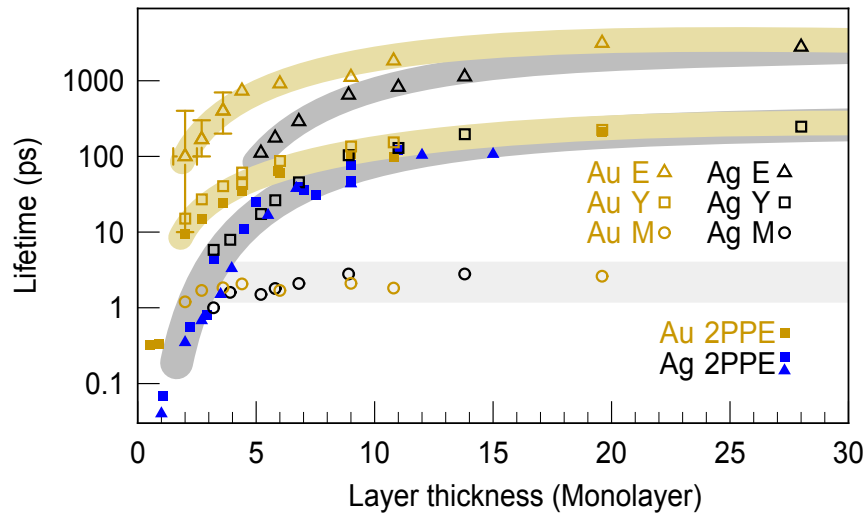


Abb. 6.1: Dickenabhängige Lebensdauern der drei Molekülzustände der Streak-Kamera Messung im Vergleich zur langlebigen Komponente der 2PPE Transienten. Die ungefüllten Symbole sind das Ergebnis des beschriebenen Fits der Photolumineszenzmessung, die gefüllten Symbole stellen das Ergebnis der 2PPE Auswertung dar, die im Kapitel 4.2 beschrieben wurde. Zur besseren Orientierung in der Vielzahl der Datenpunkte sind die goldenen und silberfarbenen Bereiche stellvertretend für die beiden Substrate zur Verdeutlichung des Signalverlaufes eingezeichnet.

Betrachten wir zunächst die Ergebnisse der zuvor diskutierten Fitprozeduren, mit denen die Lebensdauern abgeschätzt wurden. Über das Monomer M kann aufgrund des sehr schnellen Zerfalls nur wenig ausgesagt werden. Die Lebensdauer liegt unabhängig von der Schichtdicke stets im Bereich der Zeitauflösung der Streak-Kamera oder darunter. Die offenen Kreise in Bild 6.1 sind mit 1 – 2 ps als obere Schranke für die Lebensdauer dieses Zustandes anzusehen, eine Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit oder gar der möglicherweise stattfindende Zerfall dieses Zustandes in das CT-Exziton bzw. das Excimer ist daher leider nicht zugänglich.

Im Gegensatz hierzu zeigt der niederenergetische Zustand E ein langsames Zeitverhalten mit Lebensdauern zwischen 100 ps und 2 ns, die systematisch mit der Schichtdicke anwachsen und mit den Modellen des Dipol-Dipol Transfers 5.4 gut erklärt werden konnten. Da Zustand E mit abnehmender Schichtdicke auch in der Intensität drastisch abnimmt, war die Untersuchung mit der Streak-Kamera auf eine Minimaldicke von 2 ML auf Gold und 5 ML auf Silber begrenzt.

Das CT-Exziton Y zeigt eine generell geringere Lebensdauer und eine ähnlich drastische, aber geringfügig flachere Veränderung der Intensität korrelierend mit der Schichtdicke. Die Lebensdauer wächst zwischen 3 und 20 ML um mehr als eine Größenordnung an.

Besonders auffällig ist hierbei, dass die ermittelten Lebensdauern für das CT-Exziton bei beiden Metallen und im gesamten zugänglichen Dickenbereich sehr genau mit den Lebensdauern der 2PPE Messungen korrelieren. Diese Übereinstimmung führt zur Annahme, dass der Energietransfer aus dem CT-Exziton zum Metall hauptverantwortlich für die extrahierten Elektronen im 2PPE Prozess ist, was ein wichtiges Ergebnis der gesamten Untersuchung darstellt.

Es kann aufgrund des begrenzten untersuchten Zeitbereichs der 2PPE von 12 ps zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass auch Zustand E anteilig zum 2PPE Signal beiträgt, der Großteil insbesondere bei den kurzlebigen dünnen Schichten muss gemäß der Lebensdauer allerdings vom CT-Exziton Y stammen. Die tendenziell etwas größeren Lebensdauern des Zustandes Y in der PL Messung im Vergleich zur 2PPE, die im Kapitel 5.3 schon erörtert wurden, sprechen ebenfalls für einen geringen Einfluss des Zustands E auf die 2PPE, da diese Lebensdauern sonst ebenfalls einen etwas größeren Wert ergäben.

Die 2PPE- und die PL-Transienten des CT-Exzitons Y liefern also zwei komplementäre Datensätze, die den gleichen Zerfall beschreiben. Diese Eigenschaft soll in der letzten Betrachtung genutzt werden, um den nach Abschnitt 5.4.2 wichtigen Hoppingtransport zu quantifizieren und den Einfluss der Grenzschicht zwischen PTCDA und Metall auf den gesamten Energietransfer zu untersuchen.

Kapitel 7

Modellierung des CT-Exzitonen Transfers

Um die komplizierten Transienten des CT-Exzitons Y erklären zu können, wurde ein Computermodell entwickelt, das auf Rategleichungen basiert und die Übergangswahrscheinlichkeiten aller beteiligten Quenchingprozesse quantifizieren soll. Es beinhaltet den strahlenden Zerfall und das Quenching mit den Proportionalitäten des zuvor charakterisierten Dipol-Dipol Transfers. Zusätzlich bietet es den Energieübertrag mittels Hoppings zwischen den PTCDA Schichten und eine Programmstruktur, in der die gegebenenfalls auftretenden Abweichungen des Transfers in den ersten Lagen einfach eingebettet werden können.

Das Ziel des Programms ist es, sowohl sämtliche 2PPE-Transienten, wie auch die Lebensdauer des CT-Exzitons aus den Streak-Kamera Messungen mit nur einem Parametersatz für alle Schichtdicken eines Modellsystems gleichzeitig zu beschreiben. Ferner sollen diejenigen Parameter beibehalten werden, von denen zu erwarten ist, dass sie nicht wesentlich vom Substrat beeinflusst werden.

Die absoluten Intensitäten der modellierten Signale werden nicht ausgewertet, da diese in der Lumineszenz, aber insbesondere auch in der 2PPE deutlich empfindlicher von der Probenposition, der damit verbundenen Austrittsarbeit und der Justage der Messgeräte abhängen, als die sehr gut reproduzierbaren Transienten. Sehr wohl berücksichtigt und für die Anpassung des Modells an die Daten wichtig sind allerdings die Verhältnisse der Intensitäten der Zerfallssignale aus den unterschiedlich weit entfernten Schichten, die stark mit den Zerfallsgeschwindigkeiten gekoppelt sind und die Form der Transienten beeinflussen.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Bestandteile der Simulation beschrieben. Danach wird der Vorgang zum Berechnen der Signale aus dem Modell thematisiert, auf den die Beschreibung der graphischen Darstellung folgt. Anschließend ist die Findung der Parameter vorgestellt, die den Vergleich mit den Messdaten einschließt. Am Schluss erfolgt die Diskussion der Ergebnisse.

7.1 Bestandteile der Simulation

Das Computermodell wurde in der Sprache „Fortran“ geschrieben, wobei der Compiler „GNU Fortran 77“ verwendet wird. Es arbeitet mit einem mehrdimensionalen

Array von „real“ Variablen, das die Anzahl der Exzitonen für jede Schicht zu jedem berechneten Zeitpunkt beinhaltet. Als Basiseinheit des Modells wird ein Zeitschritt von einer Femtosekunde verwendet, die Genauigkeit lässt sich aber über eine Konstante beliebig vermindern, um den Rechenprozess zu beschleunigen. Die Rechnung berücksichtigt nur Änderungen in Stapelrichtung der Schichten, mehrdimensionale Molekülstrukturen lassen sich daher nicht behandeln.

Zu Beginn eines Durchlaufes wird ein definierbarer Parametersatz eingelesen, in dem die Übergangswahrscheinlichkeiten und Materialparameter manuell vorgegeben werden und anschließend ein leeres Array passend zur berechneten Maximalschichtdicke erstellt. Anschließend erfolgt eine Besetzung der Schichten durch eine gaußförmige Repräsentation der zeitlichen Breite des anregenden Lasers mit dessen aus Autokorrelationsmessungen bekannter Impulsdauer, (45 fs Tsunami bzw. 250 fs OPO Lasersystem). Sämtliche Schichten des PTCDA werden hierbei gleichmäßig gefüllt. Währenddessen und nach abgeschlossener Anregung finden je Zeitschritt die drei im nächsten Abschnitt beschriebenen Zerfallsprozesse simultan statt. Darauf folgend wird eine Summenbildung und Faltung durchgeführt, um die errechnete Exzitonenzahl mit den Messsignalen zu korrelieren. Auf diesen Schritt wird im Abschnitt Signalextraktion 7.2 noch genauer eingegangen. Gespeichert werden die Ergebnisse der einzelnen Schichtdicken in separaten Dateien.

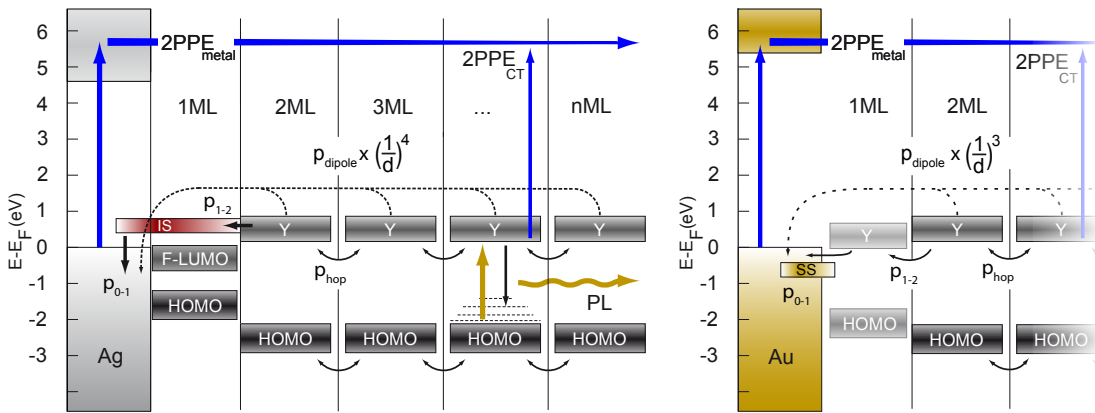


Abb. 7.1: Skizze des Computermodells für Zustand Y auf dem Silber und Goldsubstrat. Das Ratengleichungsmodell beinhaltet den strahlenden Zerfall (p_{rad}), das entfernungsabhängige Quenching durch Dipol-Dipol Transfer (p_{dipole}) und die Exzitonendiffusion zwischen den Schichten in Stapelrichtung (p_{hop}). Die stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten bei Übergängen in den ersten beiden Lagen werden phänomenologisch in den Raten p_{1-2} und p_{0-1} zusammengefasst.

7.1.1 Strahlender Zerfall

Zum einen findet nach der Anregung der Exzitonen im gesamten PTCDA ein strahlender Fluoreszenzzerfall statt, der die Quelle für das Lumineszenzlicht darstellt. Ob der Übergang hierbei zurück in den Grundzustand oder in einen vibronischen Zustand erfolgt, bleibt unberücksichtigt und ist für des Modell unerheblich. Nach dem strahlenden Zerfall wird das Exziton aus dem Modell entfernt. Die Zerfallskonstante wurde dabei aus der mittleren Lebensdauer der Zustände der im Abschnitt 5.4.1 genannten quasi PTCDA-Bulkmessung zu $\tau = 21.4$ ns angenommen. Der Zerfall wird als monoexponentielle Abnahme beschrieben. Es ergibt sich eine Übergangswahrscheinlichkeit von $p_{\text{rad}} = 4.67 \cdot 10^{-8} \text{ fs}^{-1}$. Obwohl die Länge der Lebensdauer des strahlenden Zerfalls im Vergleich zur Abnahme durch den Metalleinfluss so gering ist, dass im Bereich der gemessenen Schichtdicken keine Auswirkung sichtbar wird, ist dieser Zerfallskanal der Vollständigkeit halber im Modell berücksichtigt. Der Parameter wird allerdings nicht als freie Variable angepasst.

7.1.2 Dipol-Dipol Energietransfer

Der zweite Zerfallskanal ist der zuvor an Zustand E charakterisierte Energietransfer über die direkte Dipol-Dipol Wechselwirkung vom angeregten Molekülzustand ins Metall. Im Modell wird die Abhängigkeit des Energietransfers vom Abstand zu $\tau = 1.01 \text{ fs} \left(\frac{\text{d}}{\text{\AA}}\right)^4$ (Ag(111)) beziehungsweise $\tau = 250 \text{ fs} \left(\frac{\text{d}}{\text{\AA}}\right)^3$ (Au(111)) als fester Parameter eingegeben und nicht mehr variiert. Verwendet werden damit die Raten $p_{\text{dipoleAg}} = 0.99 \left(\frac{\text{\AA fs}}{\text{d}}\right)^4$ beziehungsweise $p_{\text{dipoleAu}} = 4 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{\AA fs}}{\text{d}}\right)^3$. Die Moleküllagenabstände wie in 5.4.1 beschrieben sind dabei ebenfalls beibehalten. Um den Programmcode zu prüfen, wurde das Ergebnis des isolierten Dipol-Dipol-Energietransfers dieses Programms mit den Transienten aus dem separaten Programm zur Berechnung der Standardmodelle 5.4.1 verglichen. Das Ergebnis war, bis auf die Anregung der Moleküle, die auf deutlich kleineren Zeitskalen stattfindet, als in der PL aufgelöst werden kann, identisch.

7.1.3 Hopping

Der dritte berücksichtigte Zerfallskanal schließlich ist die Bewegung der angeregten Zustände zwischen den Schichten, der als „Hopping“ zusammengefasst wird. Hierbei wird die räumliche Bewegung des Exzitons in Stapelrichtung der Molekülschichten des PTCDA als eine eindimensionale Diffusion beschrieben. Der Übergang kann jeweils nur zu den beiden nächstliegenden Schichten erfolgen, längerreichweitige Sprünge, eine Temperaturabhängigkeit und die geringfügige Verminderung der Energieposition durch Diffusion bleiben unberücksichtigt.

Die Hüpftrate p_{hop} ist ein freier Parameter, aber mit Ausnahme des Übergangs von der ersten Moleküllage ins Metall p_{0-1} , der nur in Richtung Metall stattfindet und

dem Übergang von der zweiten in die erste Lage p_{1-2} , für alle Schichten und beide Metallsubstrate identisch. Der Sonderfall in den ersten beiden Schichten wird eingeführt, da die leicht geänderte räumliche [14, 17] und stark veränderte chemische Struktur [14, 17] einschließlich des Interfacezustandes auf Ag(111), eine deutlich abweichende Transfergeschwindigkeit nahelegt.

Für die Änderung der langen Lebensdauern dicker Schichten ist neben dem Dipoltransfer p_{hop} entscheidend. p_{0-1} und p_{1-2} verändern im Wesentlichen das Zeitverhalten der ersten beiden Lagen, sowie den Beginn des Zerfalls dickerer Schichten und lassen sich dadurch auch separat optimieren. Ein Transfer zwischen der obersten Lage und dem Vakuum erfolgt nicht. Die Grundlage für diesen Zerfallskanal ist im Modell also ein CT- oder Frenkel-Exziton, dessen Sprungweite auf die Entfernung von einer Molekülschicht beschränkt ist. Es entstehen insgesamt drei freie Parameter, die die Effektivität der Exzitonbewegung zwischen den Schichten beschreiben.

$$p(x, t) = \frac{N_0}{4\pi t k l^2} e^{\frac{x^2}{4tkl^2}} \quad (7.1)$$

Mit $p(x, t)$ Antreffwahrscheinlichkeit des Zustands in Entfernung x nach Zeit t .

l = Schichtabstand

k = Sprungrate

N_0 = Exzitonenanzahl

Auch von diesem Programmbestandteil wurde die Korrektheit des Programmcodes geprüft. Die Lösung der auf dieses System angepassten Diffusionsgleichung 2.3 für die Besetzung einer einzelnen Schicht ist in Bild 7.2 mit dem Verlauf der Exzitonenverteilung, hervorgerufen durch den isolierten Hoppingtransfer, verglichen. Die Anregung erfolgte dabei instantan.

Betrachtet wird die Wahrscheinlichkeit, Exzitonen in Lage 110 anzutreffen, wobei zum Zeitnullpunkt ausschließlich Lage 100 besetzt wurde. Die Gesamtschichtdicke betrug 200 Lagen, die Sprungrate wurde in diesem Test mit 0.06 fs^{-1} deutlich höher gewählt, als der später tatsächlich ermittelte Wert.

Es ergibt sich bis auf einen vernachlässigbar kleinen Unterschied ein identischer Verlauf, der den korrekten Ablauf des Programmcodes bestätigt.

Der Vollständigkeit halber sei hier aufgeführt, warum der Hopping Transfers im Modell nicht analytisch gelöst wurde, was eine Optimierung der Rechenzeit bedeuten könnte. Die Gleichung, soweit analytisch herleitbar, sähe wie folgt aus:

$$p(x, t) = \frac{N_0}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{kl^2t}}\right) \right) \quad (7.2)$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{kl^2t}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kl^2t}}} e^{-t'^2} dt' \quad (7.3)$$

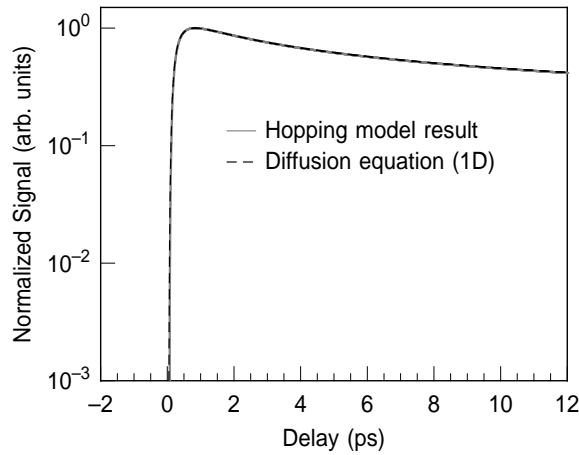


Abb. 7.2: Test des Fortran Programmcodes durch Vergleich der analytisch berechneten Diffusion mit der Modellierung des Hoppingtransports einer einzeln angeregten Schicht in 100 ML Entfernung zum Metall. Es finden sich lediglich kaum sichtbare Abweichungen, die sich durch die endliche Größe des Modellsystems ergeben.

Eine analytische Lösung der Summe von Diffusionsbewegungen, die für die gleichzeitige Besetzung aller Schichten nötig würde, lässt sich leider nicht finden, da in der Rechnung die Lösung der „Fehlerfunktion“ (erf) nötig ist, die zwar zunächst harmlos scheint, aber nur numerisch angenähert werden kann.

7.2 Signalextraktion

Nach der Berechnung der drei Zerfallsprozesse, die den Füllstand in den Schichten verändern und einen Teil der Exzitonen in das Metall übergehen lassen, erfolgt die Berechnung der zu erwartenden Signale.

Die Berechnung der PL ist dabei sehr einfach. Zu jedem Zeitschritt wird die Gesamtzahl aller noch in den Schichten > 1 ML verbleibenden Exzitonen aufaddiert und als Lumineszenzsignal ausgegeben. Aufgrund der dünnen untersuchten Schichten wird davon ausgegangen, dass keine nennenswerte Reabsorption in darüberliegenden Schichten stattfindet. Nach dieser Summenbildung findet nachträglich lediglich eine Faltung des Signals mit einer Gaußfunktion

$$e^{-\left(\frac{z-z_0}{w}\right)^2} \quad (7.4)$$

statt, um die Daten entsprechend der Zeitauflösung der Streak-Kamera zu verbreitern. Die Breite w wird dabei zu 2.5 ps für Ag(111) und 2.7 ps für Au(111) gewählt. Diese Verbreiterung ist nötig, um die durch die Elektronik und den Jitter des Triggers begrenzte Zeitauflösung des Streakaufbaus zu simulieren.

Die Ausgabe des 2PPE Signals ist aufgrund der zu erwartenden deutlich geringeren Ausdringtiefe der Elektronen in diesem Energiebereich um 5 eV [153, 177] komplizierter. Das 2PPE Signal I_0 wird daher zunächst als Summe der am Metall eintreffenden Exzitonen aus Hopping Transport und Dipol-Dipol Transfer aufaddiert und anschließend entsprechend der Dicke der darüberliegenden PTCDA Schicht exponentiell gedämpft.

$$I = I_0 e^{-d/\lambda} \quad (7.5)$$

Die mittlere freie Weglänge unser Transferelektronen ist nicht genau bekannt. Der einzige Bezug stammt aus der Messung der Absorption der Elektronen des Interfacezustands von Sachs *et al.* [122], in der Lambda zu $\lambda_{IS} = 2.9$ ML (9.34 Å) bestimmt wurde. Aus der „Universellen Kurve“ ist jedoch zu erwarten, dass die hier untersuchten Elektronen mit etwas geringerer kinetischer Energie eine größere freie Weglänge im PTCDA besitzen. Der Wert wird daher als variabler Parameter im Modell belassen. Es ergibt sich bei der Anpassung letztendlich einen Wert von 10 ML.

Auch ist noch nicht zweifelsfrei geklärt, ob das 2PPE Signal ausschließlich von der Grenzfläche Metall-PTCDA, oder anteilig auch direkt aus dem Exziton des PTCDA emittiert wird. Daher wird zusätzlich die Zahl der noch vorhandenen Exzitonen jeder Schicht berechnet, diese werden durch die darüberliegenden Schichten analog zum Signal der Grenzfläche gedämpft und anschließend aufaddiert. Der Anteil des 2PPE Signals aus diesem Emissionskanal kann im Verhältnis zum Signal aus der Grenzfläche variiert werden. Der Wert hierzu gibt die Wahrscheinlichkeit der direkten Emission aus einem Exziton im Vergleich zur Emissionswahrscheinlichkeit eines an der Grenzfläche eintreffenden Elektrons wieder ($p_{ct-emission}$).

Bewusst wird auf eine Emission aus der Grenzsicht PTCDA/Vakuum verzichtet, da die Bedeckung der Oberfläche mit Tetrahydrofuran, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, keine Änderung des Signals bewirkte.

Diese Anpassung des Signals stellt allerdings eher eine Feinheit da, die zwar für die gesamte Form der Transienten nicht unwichtig ist, die Länge der einzelnen Lebensdauern allerdings nicht beeinflusst.

Zum Ende wird das 2PPE Signal, ebenso wie das PL Signal, gefaltet. Die Gaußbreite entspricht dabei der Zeitauflösung der emittierenden UV Laserimpulse mit 180 fs (OPO laser System) und 60 fs (Tsunami System).

7.3 Modelldarstellung und Parametersuche

Um die Ergebnisse der PL und 2PPE Messungen direkt korrelieren zu können, sind die Daten stets im hochaufgelösten Messmodus (ST2) der Streak-Kamera dargestellt. Bei diesen Einstellungen sind auch mögliche Einflüsse des Zustandes E, der in größerem Zeitbereich aufgrund seiner längeren Lebensdauer stärker in Erscheinung träte, bestmöglich minimiert.

Die 2PPE Daten der beiden Metalle werden leicht unterschiedlich dargestellt, um eine gute optische Trennung der Daten auf dem Silber gewährleisten zu können. Die rauscharmen, aber zeitlich etwas geringer aufgelösten Daten des Goldes sind bis zum maximal aufgenommenen Zeitbereich von 12 ps eingetragen und werden lediglich auf das Maximum normiert. Die kurzlebigeren 2PPE Daten des Silbersystems, die aufgrund des höheren Rauschniveaus weniger gut getrennt sind, werden durch Multiplikation in der halblogarithmischen Darstellung vertikal verschoben und lediglich bis 4 ps dargestellt. Der Plot der Daten erfolgt nur im aussagekräftigen Bereich, bevor das Signal auf Null beziehungsweise unterhalb des Rauschniveaus abgesunken ist. Die Form der Transienten bleibt dabei unverändert. Der Zeitnullpunkt wird manuell auf das Maximum des Signals gelegt, da während der Messung keine exakte Zeitreferenz bestimmt werden konnte.

Die Modellergebnisse, die diskret für die ganzzahligen Schichtdicken vorliegen, werden anteilig addiert, um die gemessenen Zwischendicken zu erhalten. Die Zeitskala ist dabei für das Computerprogramm so festgelegt, dass ein Schritt den Abstand von 1 fs darstellt, was zirka dem Siebtel des feinsten Zeitschritts in der 2PPE Messung entspricht. Anschließend werden die Intensitäten je nach Betrachtung entweder auf das Maximum der Transienten normiert, um die Übereinstimmung des Gesamtzerfalls darzustellen, oder per Hand so angepasst, dass eine möglichst gute Betrachtung der Übereinstimmung im langlebigen Zerfall möglich wird. Durch diese Darstellung wird die absolute Intensität der Messdaten ignoriert, der proportionale Verlauf des Zerfalls in der Zeit lässt sich aber sehr anschaulich vergleichen.

Nachdem die Darstellung der verschiedenen Datensätze festgelegt wurde, müssen die noch freien Modellparameter gesucht werden. Die Eingabe erfolgt dabei per Hand in einer Parametertabelle. Die automatische Darstellung und begrenzte Laufzeit des Programmes von weniger als 1 s pro berechneter Schichtdicke ermöglicht es, verschiedene Parameter zügig zu testen und die Transferprozesse einzeln aus- oder einzuschalten.

Ein automatischer Fitalgorithmus wurde nicht implementiert, da bei ersten Tests hierzu schnell ersichtlich war, dass die gleichzeitige Annäherung an alle Datensätze und insbesondere die gleichzeitige Bewertung des Residuums der verschiedenen Schichtdicken einen zu erheblichen programmiertechnischen Aufwand bedeutet hätte.

Es zeigt sich allerdings, dass die meisten Parameter auch nur in einem sehr begrenzten Bereich variiert werden können. Diese Restriktionen entstehen durch die zuvor bestimmten Parameter und durch die Einschränkungen, dass teils gleiche Parameter für beide Modellsysteme verwendet werden.

Ein Parameter mit geringer Variationsmöglichkeit ist tatsächlich die Sprungrate zwischen den weiter als 2 ML vom Metall entfernten Schichten p_{hop} . Hier ergibt sich durch die PL Messungen der dicksten Schichten ein Wert für den hopping Transfer, der am Verlauf der Lebensdauern der dünneren Schichten bestätigt werden konnte. Dieser

wurde wechselseitig für beide Substrate angenähert und beträgt $p_{\text{hop}} = 0.4 \text{ ps}^{-1}$. Der Wert für den Hoppingtransfer ist demnach a priori aus diesem Experiment bestimmt und wird zum Ende der Betrachtung in den Kontext bekannter Raten gebracht werden.

In der Literatur nicht bekannt sind die Lebensdauern der ersten beiden Lagen, die sich direkt aus den 2PPE Daten der entsprechenden Schichten ergeben. Die Schwierigkeit für einen computergestützten Fit stellen hierbei jedoch die sehr kurze Lebensdauern insbesondere der ersten Monolage da, die sich bei der Messungen auf der Silberoberfläche nur schwierig von der Impulsbreite der Laser unterscheiden lassen.

Für eine exaktere Betrachtung mit der derzeitigen Zeitauflösung wäre die genaue Kenntnis des Zeitnullpunktes der Laserkreuzkorrelation nötig, die beim jetzigen Aufbau aber nur aufwändig über zusätzliche Zustände mit bekannter Lebensdauer bestimmt werden kann. Auf Au(111) finden sich keine geeigneten Zustände. Der IS auf Ag(111), der in relevanten Schichtdickenbereich sichtbar ist, lässt sich hierzu nicht nutzen, da er selbst am Transfer beteiligt ist und daher ebenfalls einen unbekannten Zeitnullpunkt aufweist.

Vereinfacht wird die Anpassung allerdings dadurch, dass auch die Intensitäten direkt und sehr empfindlich von den Zerfallszeiten beeinflusst werden. Um ein sinnvolles Verhältnis zwischen der Intensität aus der ersten und der zweiten Monolage untereinander und im Vergleich zu den Signalen aus dickeren Schichten zu erreichen, ist daher auch das Verhältnis der Übergangsgeschwindigkeiten in engem Rahmen festgelegt.

Es ergibt sich dabei auf Au(111) grob eine Übergangswahrscheinlichkeit von $p_{1-2_{\text{Au}}} = 0.17 \text{ ps}^{-1}$ ($\tau_{1-2_{\text{Au}}} = 5.9 \text{ ps}$) und $p_{0-1_{\text{Au}}} = 2 \text{ ps}^{-1}$ ($\tau_{0-1_{\text{Au}}} = 500 \text{ fs}$) und somit eine circa um den Faktor 2 verminderte beziehungsweise um 5 gesteigerte Transferwahrscheinlichkeit im Vergleich zur Diffusion im PTCDA Kristall. Das Silbersubstrat weist eine erheblich höhere Übergangsgeschwindigkeit von $p_{1-2_{\text{Ag}}} = 3 \text{ ps}^{-1}$ ($\tau_{1-2_{\text{Ag}}} = 333 \text{ fs}$) beziehungsweise $p_{0-1_{\text{Ag}}} = 17 \text{ ps}^{-1}$ ($\tau_{0-1_{\text{Ag}}} = 59 \text{ fs}$) auf.

Diese Werte fassen sämtliche Abweichungen vom Standardmodell zusammen, die sich durch die Änderung der Symmetrie an der Oberfläche, der gestauchten Abstände der Moleküle und die geänderte elektronische Struktur ergeben können.

Stellen wir die Modellergebnisse zu diesem Zeitpunkt der Auswertung im Vergleich zu den Messdaten dar, so zeigt sich der in Abbildung 7.3 ersichtliche Verlauf, in dem die Daten passend zu den langlebigen Signalkomponenten skaliert wurden.

Die längeren enthaltenen Lebensdauerkomponenten sind sowohl in der 2PPE, als auch in der PL Messung für beide Metalle und alle Schichten stets gut angenähert. Eine recht deutliche Abweichung findet sich allerdings zu Beginn der 2PPE Daten im schnellen Abfall bis 200 fs und insbesondere in den Streak-Kamera Messungen bis 5 ps.

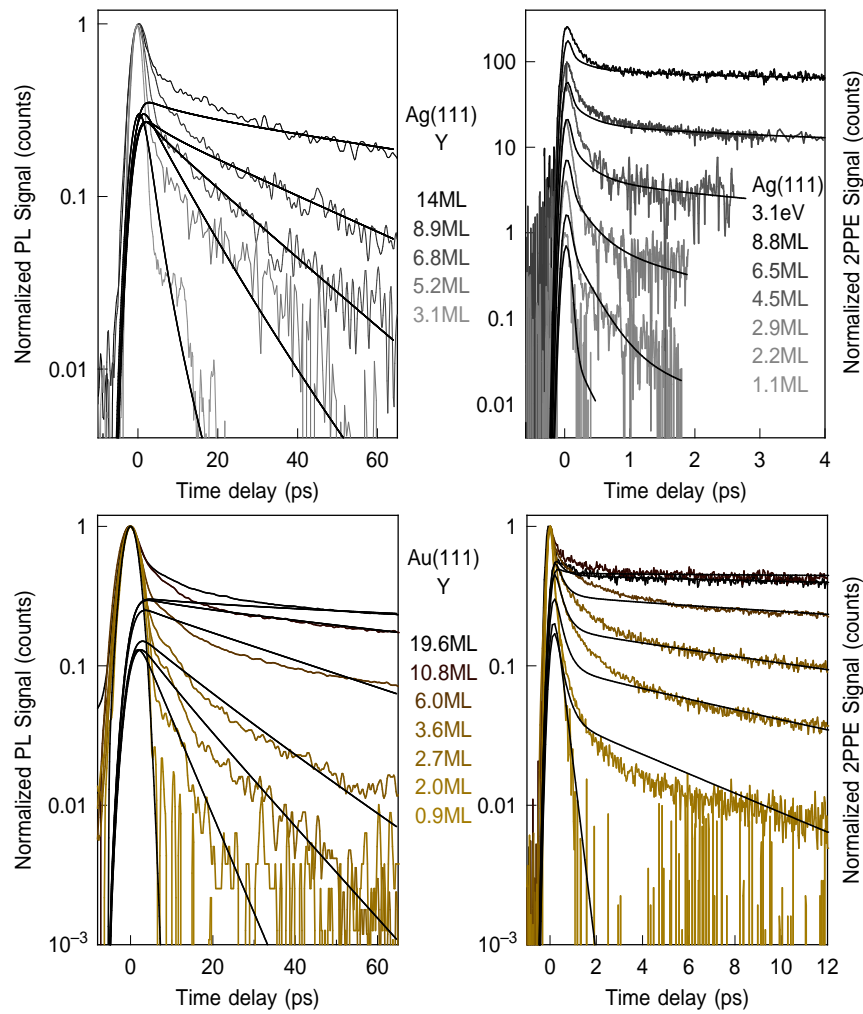


Abb. 7.3: Vorläufiges Ergebnis des Transfermodells für Exziton Y im Vergleich zu den Messdaten. Die Modelltransienten wurden jeweils auf den langlebigen Signalteil normiert, zeigen aber insbesondere in der PL eine deutliche Abweichung zu Beginn des Zerfalls. Um die Übereinstimmung noch weiter zu erhöhen, werden im Folgenden die bekannten Signalbestandteile des kurzlebigen Monomers und der direkten Anregungen im Metall mit einbezogen.

7.4 Monomersignal und direkte Anregung im Metall

Durch Veränderung der Parameter lassen sich einzelne Schichten beinahe beliebig genau annähern, es ergibt sich bei Optimierung des Gesamtsystems aber immer das gezeigte Bild, in dem die Intensitäten zu der Beginn des Zerfalls unterrepräsentiert sind.

In der PL bedarf dieses Verhalten kaum der Erklärung, da der kurzlebige Monomerzustand M bekanntermaßen mit dem Signal an Energieposition Y überlappt

und in diesen kurzen Zeitskalen deutlich zum Gesamtsignal beiträgt. Zustand M ist im Modell bislang noch nicht berücksichtigt.

In der 2PPE ergibt sich daraus aber eine neue Erkenntnis. Zuvor konnte der Hauptbestandteil des Signals dem Zerfall des CT-Exziton zugeordnet werden, ein Einfluss weiterer schwacher Signalbestandteile ließ sich aber nicht ausschließen. Der Vergleich zwischen Modell und Daten zeigt nun, dass neben dem Exziton Y ein weiterer Signalteil zur Beschreibung nötig wird, der eine sehr kurze Lebensdauer besitzt und in der Intensität ebenfalls von der Schichtdicke beeinflusst wird.

Die Darstellung des Modells wird daher um einen sehr kurzlebigen Zerfall erweitert, dessen Lebensdauer konstant ist und der anteilig zum errechneten Transfersignal hinzuaddiert werden kann. Die Lebensdauer wurde zu $\tau_M = 20$ fs gewählt, da die Implementierung der Rechnung einschließlich Faltung im Modell eine endliche Lebensdauer erfordert. Im Rahmen der experimentellen Zeitauflösung kann diese aber als instantan angesehen werden. Die zuvor ermittelten Zeitkonstanten verändern sich durch die Addition des kurzlebigen Signals nicht mehr, es wird sich aber ein konsistenteres Bild der Transienten ergeben.

Die Intensität des kurzlebigen Signals wird dabei zunächst per Hand so angepasst, dass die Form der Transienten gut wiedergegeben wird und anschließend mit den Erwartungen verglichen.

Für die PL ergibt sich eine Abhängigkeit, die weitestgehend der Intensität des Monomers entspricht. In Bild 7.4 ist auf der linken Seite das Maximum der Intensitäten von Zustand M aus Abbildung 5.1, normiert auf 1 mW Laserleistung und 1 s Messzeit gezeigt. Der Vergleich mit dem zuvor ermittelten Multiplikator aus dem Modell ergibt einen sehr ähnlichen Verlauf. Der schnelle Signalteil zu Beginn der Transienten dürfte demnach wie erwartet vom Zerfall des energetisch überlappenden Monomer hervorgerufen werden.

In der 2PPE ergibt sich ein Bild, das die höchste Intensität des schnellen Zerfalls für die dünnsten Schichten aufweist. Dies ist in Abbildung 7.4 auf der rechten Seite dargestellt. Eine solche, in erster Näherung exponentielle Abnahme des Signals, lässt sich nicht mit der Intensität des Monomerzustandes korrelieren. Eine plausibel erscheinende Erklärung fände sich, wenn der aus [122] bekannte dickenabhängige Intensitätsverlauf des Interfacezustandes, der durch direkte Anregung aus dem Metall populierte ist, mit dem kurzlebigen Signalteil des Modells verglichen wird. Die zu erwartende Intensität ergäbe sich über die Absorption in den darüberliegenden Schichten mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen im PTCDA von $\lambda_{IS} = 2.9$ ML. Sie ist als durchgehende schwarze Linie eingezeichnet.

Für PTCDA/Ag(111) wäre diese Beobachtung für die Zuordnung des schnellen Zerfalls zum IS naheliegend, da der IS wie in Abbildung 4.2 zu sehen war, aufgrund seiner nahen energetischen Lage einen Signalbeitrag zum Transfersignal bereitstellt. Ein Fit der Peakbreite des IS mittels Lorenzfunktion zeigt allerdings, dass der Signalanteil mit 10 – 20 % bei der 8 ML dicken Schicht deutlich zu klein für das entspre-

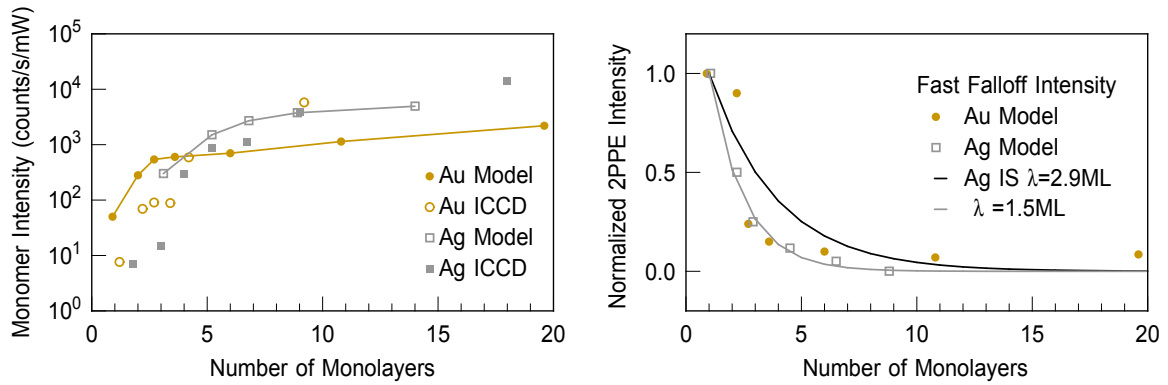


Abb. 7.4: Links: Intensitäten des Monomerzustandes aus der spektralen ICCD Messung 5.1 im Vergleich zum addierten kurzlebigen Signalanteil, der zur Verfeinerung des Modells genutzt wird. Der schnelle Abfall in der PL scheint wie erwartet durch den Überlapp des Monomersignals hervorgerufen zu werden.

Rechts: Kurzlebiger Signalanteil des 2PPE Signals im Vergleich zur erwarteten Intensität des IS und im Vergleich zur erwarteten Intensität eines im Metall erzeugten Signals nach Absorption im PTCDA mit der mittleren freien Weglänge von 1.5 ML.

chende Signal wäre. Auf der Goldoberfläche ist eine solche Zuordnung mangels eines unbesetzten IS generell nicht sinnvoll.

Da die Proportionalität jedoch eine Dämpfung durch die darüberliegenden PTCDA Schichten deutlich impliziert, muss dieser kurzlebige Signalanteil aus dem Metall oder aus der ersten Monolage stammen. Es wird daher die folgende Interpretation bevorzugt:

Sehr wahrscheinlich handelt es sich um Elektronen, die entweder durch einen Zweifarbprozess nichtresonant direkt aus dem Kontinuum des Metalls emittiert werden, oder um heiße Elektronen, deren Energie mittels Pumpimpuls auf ein Niveau leicht oberhalb des Fermi-niveaus angehoben wurde und die innerhalb kürzester Zeit relaxieren. Bei Anpassung der mittleren freien Weglänge des PTCDA/Ag(111) an den Verlauf der Intensität aus dem Modell ergäbe sich übrigens ein Wert von 1.5 ML, der allerdings für die sehr langsamen Elektronen unerwartet gering wäre. Die Erklärung der überproportional starken Zunahme der Intensität des kurzlebigen Signals für dünne Schichten ist für die ermittelten Transfargeschwindigkeiten im Modell nicht entscheidend. Sie könnte allerdings durch eine ungleichmäßige Besetzung der CT-Exzitonen innerhalb der Schichten hervorgerufen werden, die im Computermodell nicht berücksichtigt wurde. Es ist durchaus denkbar, dass die räumliche Ausdehnung der CT-Exzitonen in Stapelrichtung für eine Verminderung der Besetzung in den ersten Lagen verantwortlich ist, sofern diese im Mittel nicht genügend Raum für das Exziton bieten. Dadurch wäre das Transfersignal im Vergleich zur kurzlebigen Emission in der Intensität vermindert, wodurch sich nach der Normierung das beobachtete Verhältnis ergeben könnte. Da die Ausdehnung der CT-Exzitonen aber nicht genau

bekannt ist [134, 138, 143], lässt sich nicht mit Sicherheit feststellen, ob die Exzitonenbesetzungsdichte tatsächlich für das unerwartete Intensitätsverhältnis zwischen dem Transfersignal und der kurzlebigen Emission verantwortlich ist.

Auf beiden Substraten konnte leider nicht untersucht werden, ob die direkte Emission auch auf der unbedeckten Oberfläche auftritt. Auf Au(111) ist diese Emission mit den uns zur Verfügung stehenden Photonenenergien aufgrund der erhöhten Austrittsarbeit gerade nicht mehr zugänglich. Auf dem sauberen Silber wird der entsprechende Energiebereich aufgrund der geringeren Austrittsarbeit und des daher sehr hohen Einphotonenhintergrunds durch ein um mehrere Größenordnungen höheres Rauschen verdeckt.

7.5 Modellergebnisse

Addiert man das soeben diskutierte kurzlebige Signal mit den oben gezeigten Intensitäten zum Modellsignal, so ergibt sich nach Normierung des Gesamtsignals das Bild 7.5. Dies ist das Ergebnis der gesamten Modellrechnung mit den in Tabelle 7.1 noch einmal zur Übersicht aufgelisteten Parametern. Die Übereinstimmung für das PTCDA/Ag(111) Modellsystem ist ausgezeichnet und zeigt auch in der vorliegenden logarithmischen Darstellung nur geringste Abweichungen vom Messsignal. Beim Ergebnis des Au(111) findet sich insbesondere im Bereich größerer Dicken eine gewisse Abweichung zu den Daten. Die separate Anpassung des Dipoltransfers zeigte allerdings bereits eine ähnlich große Abweichung zu den Messdaten des Zustands E. Somit ist davon auszugehen, dass auch diese Abweichungen wesentlich durch den Dipol-Dipol Transfer verursacht werden, der auf Au(111) nicht präzise mit den Standardmodellen beschrieben werden kann. Auch führen kleine Abweichungen in der Schichtdickenbestimmung von einstelligen Prozentpunkten bereits zu deutlich sichtbaren Veränderungen der Transientenformen. In Anbetracht dieser Empfindlichkeit ist die Übereinstimmung bemerkenswert gut. Es soll dabei in Erinnerung gerufen werden, dass für jedes Metallsystem jeweils nur ein Satz Parameter verwendet wurde, aus dem sich die Form der Transienten jeder Schichtdicke und damit die um mehrere Größenordnungen unterschiedlichen Lebensdauern sowohl in der 2PPE als auch in der PL gleichzeitig ergeben.

Aus der Übergangswahrscheinlichkeit in den dickeren Schichten lässt sich die Diffusionskonstante zu $D = \frac{l^2}{\tau_{hop}}$ berechnen. Mit dem in Abschnitt 5.4.1 vorgestellten Schichtebenenabstand $l = 3.235 \text{ \AA}$ ergibt sich demnach $D = 4.2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Der Wert lässt sich mit einer Messungen von Schüppel *et al.* [178] vergleichen, der eine größere Diffusionskonstante von $D_{90\text{K}} \approx 2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ in einer Messungen der Summe aller emittierenden Zustände von PTCDA auf TiOPc (Titanylphthalocyanin) findet.

Seine Schichten dürften in Anbetracht der Form der Emissionsspektren hauptsächlich in der β -Phase vorgelegen haben. Ein effektiverer Hoppingtransport als in unser

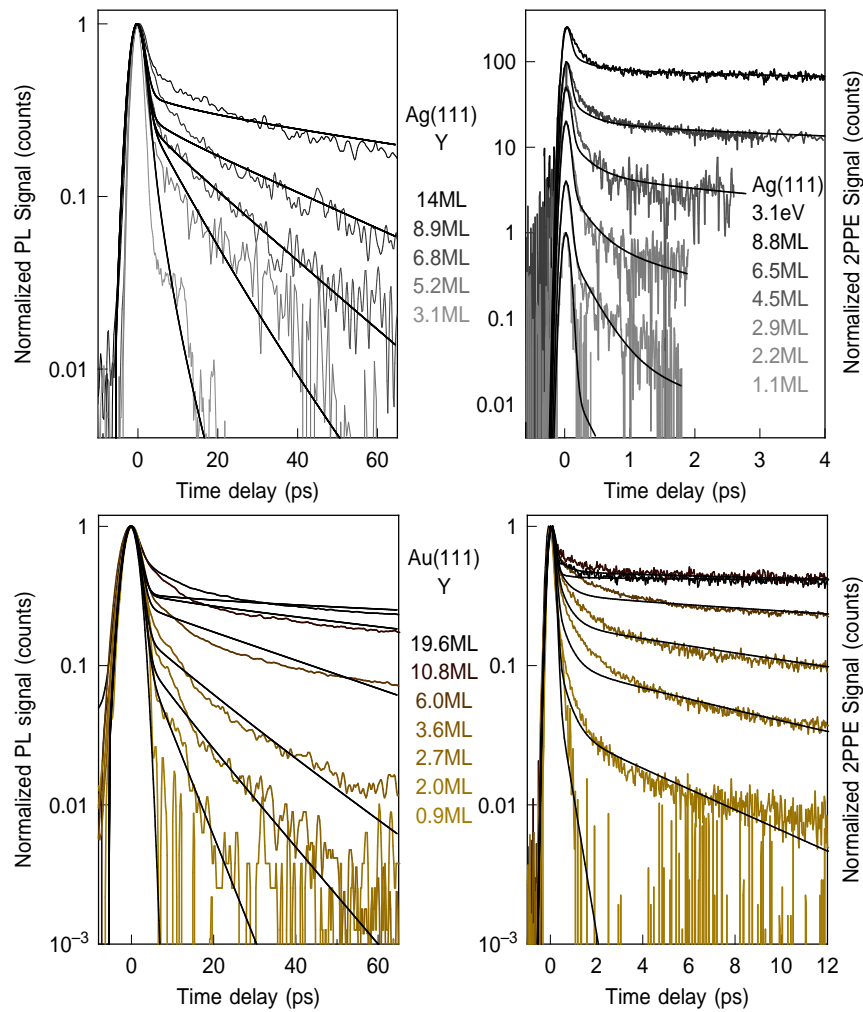


Abb. 7.5: Ergebnis des Ladungstransfermodells für das CT-Exziton im PTCDA auf Ag(111) und Au(111). Die Transienten der 2PPE und PL Messungen auf beiden Metallen können über den gesamten untersuchten Dickenbereich mit nur einem Parametersatz gut beschrieben werden.

Mischphase ist demnach plausibel. Da zusätzlich die einzelnen Zustände nicht unterschieden wurden und der direkte Dipol-Dipol Transfer zum TiOPc nicht getrennt betrachtet wurde, ist der kleinere Wert in dieser Untersuchung sehr gut begründet. Die Messungen von Schüppel *et al.* stehen demnach im Einklang mit den vorliegenden Ergebnissen.

Auch der Wert von Engel *et al.* aus der gleichen Arbeitsgruppe [179], der sich für die reine α -Phase und einer Messtemperatur von 5 K ergab $D_{5K} = 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, bestätigt, dass das Ergebnis des Modells in einer sinnvollen Größenordnung liegt.

Eine vergrößerte Ausschnitt der 2PPE Zerfälle in den ersten beiden Lagen ist in Bild 7.6 dargestellt und zeigt die deutlichen Unterschiede der Zerfallsgeschwindigkeit auf beiden Substraten. Zur besseren Unterscheidbarkeit wurden die zuvor normierten

	PTCDA/Ag(111)	PTCDA/Au(111)
p_{rad}	$4.67 \cdot 10^{-8} \text{ ps}^{-1}$	
p_{hop}	0.4 ps^{-1}	
p_{0-1}	17 ps^{-1}	2 ps^{-1}
p_{1-2}	3 ps^{-1}	0.17 ps^{-1}
p_{dipole}	$0.99 \left(\frac{\text{\AA fs}}{\text{d}}\right)^4$	$4 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{\AA fs}}{\text{d}}\right)^3$
$p_{\text{ct-emission}}$	$2 \cdot 10^{-4}$	
λ	10 ML	

Tab. 7.1: Modellparameter des Computermodells zum Ladungstransfer des Zustandes Y, deren Ergebnis in Bild 7.5 dargestellt ist.

Transienten vertikal verschoben. Die gepunkteten Linien geben die gefalteten Kreuzkorrelationen des Lasers einschließlich der kurzlebigen Komponente wieder. Deutlich zu erkennen ist hier der Einfluss der zuvor angesprochenen unterschiedlichen Laserimpulsdauern, die in den Messungen beider Substrate verwendet wurden. Die durchgezogene Linie repräsentiert das gesamte Modell, das auch in Abbildung 7.5 gezeigt ist. Das Abknicken der modellierten Ergebnisse der 1.1 ML dicken PTCDA Schicht auf Ag(111) zwischen 0.3 ps und 0.4 ps ergibt sich aus dem Beitrag des langsameren Zerfalls der teilgefüllten zweiten Monolage und soll nicht mit dem deutlich schnelleren Zerfall in der ersten Monolage verwechselt werden. Als gestrichelte Linien sind die Modellergebnisse des reinen Dipol-Dipol Transfers eingetragen, die sich beim Abschalten des Hopping Transfers ergeben. Die aus Punkten und Strichen zusammengesetzten Linien zeigen das entsprechende Signal des separierten Hopping Transfers.

Die Beobachtung des stark veränderten Transfers in den ersten beiden Lagen stimmt qualitativ mit den Beobachtungen von Gebauer *et al.* [127] überein, der eine erhebliche Beschleunigung der Transfergeschwindigkeit von PTCDA/Ag(111) in den ersten beiden Lagen über die Analyse von aufsummierten PL-Intensitäten beobachtet hatte. Der schnellere Ladungsaustausch in der ersten Lage wurde hier mit der resonanten Anregung von Elektron-Loch-Paaren im Silber erklärt, der über hybridisierte Molekül-Substrat Orbitale beschleunigt wird. Für den Transfer aus der zweiten Lage wird eine ausreichend große Tunnelwahrscheinlichkeit durch die erste Schicht verantwortlich gemacht. Die tatsächlichen Raten konnten aber nicht genau quantifiziert werden.

Da die elektronischen Eigenschaften des PTCDA auf Ag(111) mittlerweile wesentlich besser verstanden sind, lässt sich insbesondere durch den Vergleich zum PTCDA auf Au(111) eine detailliertere Aussage treffen. Als hybridisiertes Molekül-Substrat

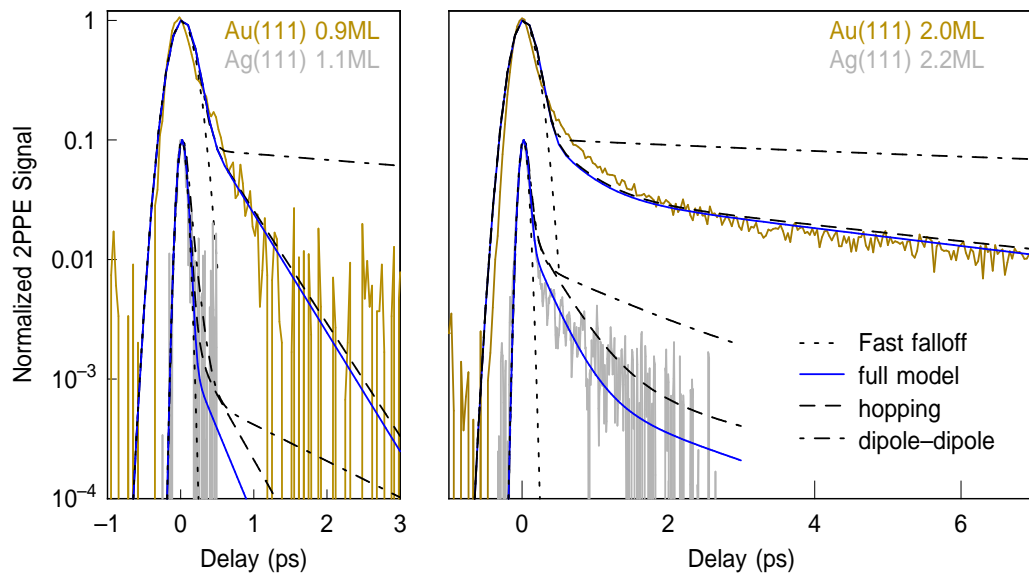


Abb. 7.6: 2PPE Transienten und Modellbestandteile beider Substrate in den ersten beiden Lagen.

Orbital hat sich der Interfacezustand herausgestellt, dessen Wellenfunktion sowohl einen großen Überlapp mit dem PTCDA, als auch mit dem Silbersubstrat besitzt. Über die Lebensdauer dieses Zustandes konnte ein großer Überlapp der Wellenfunktion mit dem Silber von $\approx 75\%$ ermittelt werden [122]. Da der IS zusätzlich auch energetisch nahe an der Energie des CT Exzitons liegt, ist anzunehmen, dass er einen sehr effektiven Transferkanal für diejenigen Ladungsträger bereitstellt, die die erste Lage erreichen. Zusätzliche DFT Rechnungen ergaben, dass die Ladungsträgerdichte des IS ebenso eine gewisse Ausdehnung über die erste PTCDA Schicht hinaus aufweist, so dass auch in einer Entfernung von 5 \AA über der Ebene der Silberatome noch ein signifikanter Anteil anzutreffen ist [33]. Für den Transfer aus der zweiten Lage könnte diese Ausdehnung für die deutlich erhöhte Transfargeschwindigkeit sorgen, die sich in den Messungen bemerkbar macht. Vergleichen wir hingegen das Au(111), auf dem kein unbesetzter IS Zustand vorhanden ist, so findet sich für die erste Lage zwar ebenfalls eine erhöhte Transfargeschwindigkeit im Vergleich zum Volumenkristall, diese ist aber um einen Faktor 8.5 langsamer als auf der Silberoberfläche. Für die zweite Lage war hingegen sogar ein langsamerer Übergang als zwischen den höheren Schichten festzustellen. Der Übergang von der zweiten in die elektronisch leicht veränderte erste Lage stellt demnach sogar eine kleine Diffusionsbarriere für die Ladungsträger da. Der Vergleich zwischen PTCDA/Ag(111) und PTCDA/Au(111) zeigt deutlich den großen Einfluss des IS auf den Ladungstransfer.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In der vorliegenden Betrachtung der spektralen Emission und der Zerfallsdynamik angeregter Zustände in PTCDA Schichten, die in Dicken von Monolagenbruchteilen bis hin zu etwas über 20 ML auf hochreinen Ag(111) und Au(111) Kristallen aufgewachsen wurden, ließ sich ein neuer Zugang zur Vermessung des Energietransfers zwischen einem organischen Halbleiter und einem nahegelegenen Metallkontakt erschließen.

Durch die Kombination des mit einer Streak-Kamera aufgenommenen zeitabhängigen Photolumineszenzsignals mit Daten aus der zeitlich noch höher auflösenden 2PPE, wurde die lückenlose Vermessung der Dynamik von Prozessen ermöglicht, die auf Zeitskalen von wenigen Femtosekunden bis hin zu mehreren Nanosekunden stattfinden.

Die systematische Betrachtung unterschiedlicher Schichtdicken erlaubte die Charakterisierung des Energietransfers in Abhängigkeit der Entfernung zwischen PTCDA Molekül und Metall mit einer räumlich sehr feinen Auflösung entsprechend des Gitterebenenabstands der einzelnen Schichten.

Neben der Reproduktion von Spektren und Transienten der sauberen und mit PTCDA bedeckten Ag(111) Oberfläche wurde die Schichtdickenabhängige 2PPE Emission des PTCDA/Au(111) Modellsystems untersucht. Für beide Systeme zeigte sich eine niederenergetische Signalkomponente, die auf eine Anregung der Molekülschichten zurückgeführt werden konnte und sowohl in der Intensität, als auch in der Zerfallsgeschwindigkeit mit der Dicke der PTCDA Schichten korreliert. Dieses an metallorganischen Grenzflächen oft auftretende, aber zumeist ignorierte 2PPE Signal wurde systematisch zeitaufgelöst vermessen.

In der spektralen Photolumineszenzuntersuchung konnte der lückenlose Wandel von der reinen Monomeremission sehr dünner Schichten, hin zu einer Emission verfolgt werden, die dem PTCDA Volumenkristall gleicht. Der Übergang zur Emission aus der kollektiven Anregung erfolgte dabei abhängig vom Metallsubstrat im Vergleich zur Absorption deutlich verzögert, was auf die nicht strahlende Photolumineszenzlöschung der Exzitonen durch das nahe Metall zurückzuführen ist.

In nachfolgenden Streak-Kamera Aufnahmen wurden drei molekulare Zustände mit stark unterschiedlichen Lebensdauern identifiziert und schichtdickenabhängig vermessen. Die Lebensdauern des Monomerzustandes (M) lagen unterhalb der Zeitauf-

lösung der Streak-Kamera von ca. 2 ps. Der excimerartige Zustand (E) besaß eine vergleichsweise lange schichtdickenabhängige Lebensdauer.

Durch den Vergleich der Transienten dieses unbeweglichen Zustands mit theoretischen Modellen zum Energietransport von organischen Molekülen nahe von Metalloberflächen zeigte sich ein deutlich unterschiedlicher Dipol-Dipol Transfer auf beiden Metallen. Auf Ag(111) erfolgt ein sehr effektiver Transport zur Oberfläche, auf Au(111) findet lediglich ein weniger effektiver Transport zum Metallvolumen statt.

Der Zerfall des CT-Exzitons (Y) in der PL zeigte die stärkste Korrelation mit der Lagendicke und eine Übereinstimmung zur Lebensdauer des molekülinduzierten 2PPE Signals im gesamten untersuchten Schichtdickenbereich. Das niederenergetische 2PPE Signal konnte demnach als ein Resultat des Energietransfers der CT-Exzitonen identifiziert werden.

Da die Signale der 2PPE und der PL trotz des gleichen Ursprungs aufgrund der unterschiedlichen Emissionsprozesse nur eingeschränkt direkt miteinander verglichen werden können, wurde ein Computermodell entwickelt, in dem die grundlegenden Transfermechanismen und die Signalerzeugung enthalten sind. Dieses Modell ermöglichte die direkte Kombination beider zeitabhängiger Datensätze, wodurch die Vorteile der 2PPE und PL in einer einzigen dickenabhängigen Untersuchung zusammengefasst werden konnten.

In diesem Modell zeigte sich, dass für Zustand Y zusätzlich zum direkten Dipol-Dipol Quenching ein entscheidender Anteil des Energietransfers durch Hopping zwischen den Schichten stattfindet. Die Diffusionskonstante konnte zu $D = 4.2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ bestimmt werden. Zusätzlich ist eine starke Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit in den ersten beiden Moleküllagen zu erkennen, die auf der Ag(111) Oberfläche im Vergleich zu Au(111) um mehr als einen Faktor 8 beschleunigt stattfindet.

Die großen Unterschiede in den ersten beiden Lagen implizieren, dass der wesentlich beschleunigte Transfer auf Ag(111) durch die Wirkung des Interfacezustandes (IS) hervorgerufen wird, von dem nun angenommen werden kann, dass er aufgrund seiner räumlichen und energetischen Lage einen effektiven Transferkanal zwischen den organischen Molekülen und dem Metall darstellt.

Anhang A

A.1 Lebensdauerbestimmung mit Optimus GLA

Um die Zahlenwerte der Lebensdauerabschätzung in der PL 5.3 noch belastbarer zu bestätigen, wurde eine weitere Herangehensweise getestet, die das Fitprogramm OPTIMUS-global lifetime analysis (GLA) in Version 2.08 verwendet.

Dieses Programm wurde von C. Slavov *et al.* programmiert [171] und beinhaltet eine Routine für den direkten Fit der dreidimensionalen Streak-Kamera Bilder. Eine diskrete Summe von Exponentialfunktionen wird an die Transienten jeder Pixelspalte des Streakbildes angenähert, wobei der Algorithmus die Lebensdauern der Exponentialfunktionen global optimiert, die Amplituden der einzelnen Zerfallsgeschwindigkeiten aber für jede Spalte einzeln auswertet. Durch dieses Vorgehen lässt sich die spektrale Verteilung überlappender Lebensdauern auswerten. Das Ergebnis sind die sogenannten decay-associated spectra (DAS), die beispielhaft für die Messung einer 8.9 ML dicken Schicht PTCDA auf Au(111) mit Zeitauflösung ST6 in Abbildung A.1 gezeigt sind. Die 8.9 ML dicke Schicht wurde übrigens in Abbildung 5.4 der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt, die Daten gehören aber zu den hochwertigsten Messungen der Studie.

Für den Fit mit Optimus GLA wurde die Zahl der exponentiellen Zerfälle entsprechend der erwarteten Zustände auf drei festgelegt. Die ermittelten Lebensdauern entsprechen mit $\tau_{Y_{GLA}} = 141$ ps und $\tau_{E_{GLA}} = 1103$ ps sehr exakt den zuvor bestimmten Werten der manuellen Auswertung von $\tau_Y = 134$ ps, $\tau_E = 1128$ ps.

Die deutliche Abweichung des Wertes $\tau_M = 32$ ps von $\tau_{M_{GLA}} = 4$ ps entsteht durch die getrennte Betrachtung der experimentellen Zeitauflösung im Optimus Programm (FHMW = 58 ps), die sich im manuellen Fit als Lebensdauer des tatsächlich viel kurzlebigeren Zustandes M zeigt. Berücksichtigt man diese leicht geänderte Auswertungsmethode, so stimmen auch die kurzen Lebensdauern gut überein. Die Auswertung wurde ebenfalls mit der 8.9 ML und 11 ML dicken Schicht des PTCDA auf Ag(111) wiederholt und lieferte ein ähnlich gutes Ergebnis.

Die Lebensdauern und die zuvor getroffene Zuordnung der drei unterschiedlichen Zustände konnte in allen Fällen bestätigt werden. Es zeigte sich jedoch, dass der OPTIMUS GLA Fitalgorithmus weit weniger robust gegenüber Daten mit geringerem Signal-zu-Rausch Verhältnis reagiert, als die zuvor vorgestellte eigene Methode,

in der jeweils über den großen Energiebereich von 0.1 eV gemittelt wurde. Insbesondere dünnere Schichten zeigten abhängig von den Startparametern teils deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Aus diesem Grunde wurde keine erneute Auswertung sämtlicher Daten mit OPTIMUS durchgeführt.

Bei der anschaulichen Darstellung der DAS ist festzustellen, dass die kurzen Lebensdauern stets auch einen hohen Signalanteil im niederenergetischeren Spektralbereich beibehalten. Dieser Anteil schwankt je nach Fitparametern deutlich, ist aber generell zu groß, um durch die Übergänge der kurzlebigen Zustände in vibronisch angeregte Grundzustände erklärt werden zu können. Dies ist erneut ein Indikator für die mehrfach angesprochene komplexe Zusammensetzung der Lebensdauern in den Zuständen. Durch die Summe der Lebensdauern aus den unterschiedlich weit vom Metall entfernten Zwischenschichten, kommen stets auch schnelle Zerfallsanteile in dickeren Schichten vor.

Um diese Einzelkomponenten in Lebensdauersummen genauer zu untersuchen, wurde ebenfalls von C. Slavov *et al.* eine Software vorgestellt [171], in der eine derartige Verteilung in der sogenannte lifetime distribution analysis (LDA) berechnet werden kann. In der zugehörigen Veröffentlichung zeigte sich, dass die Software zwar prinzipiell funktioniert, aber schon bei geringstem Rauschen der Daten von 2.5 % eine Ungenauigkeit der Ergebnisse von mehr als einer Größenordnung auftrat. Diese Herangehensweise für die weitere Auswertung wurde daher verworfen.

Zusammenfassend konnten die Ergebnisse der eigenen Methode zur groben Bestimmung der Lebensdauern der drei intermolekularen Anregungen durch den GLA Fitalgorithmus bestätigt werden.

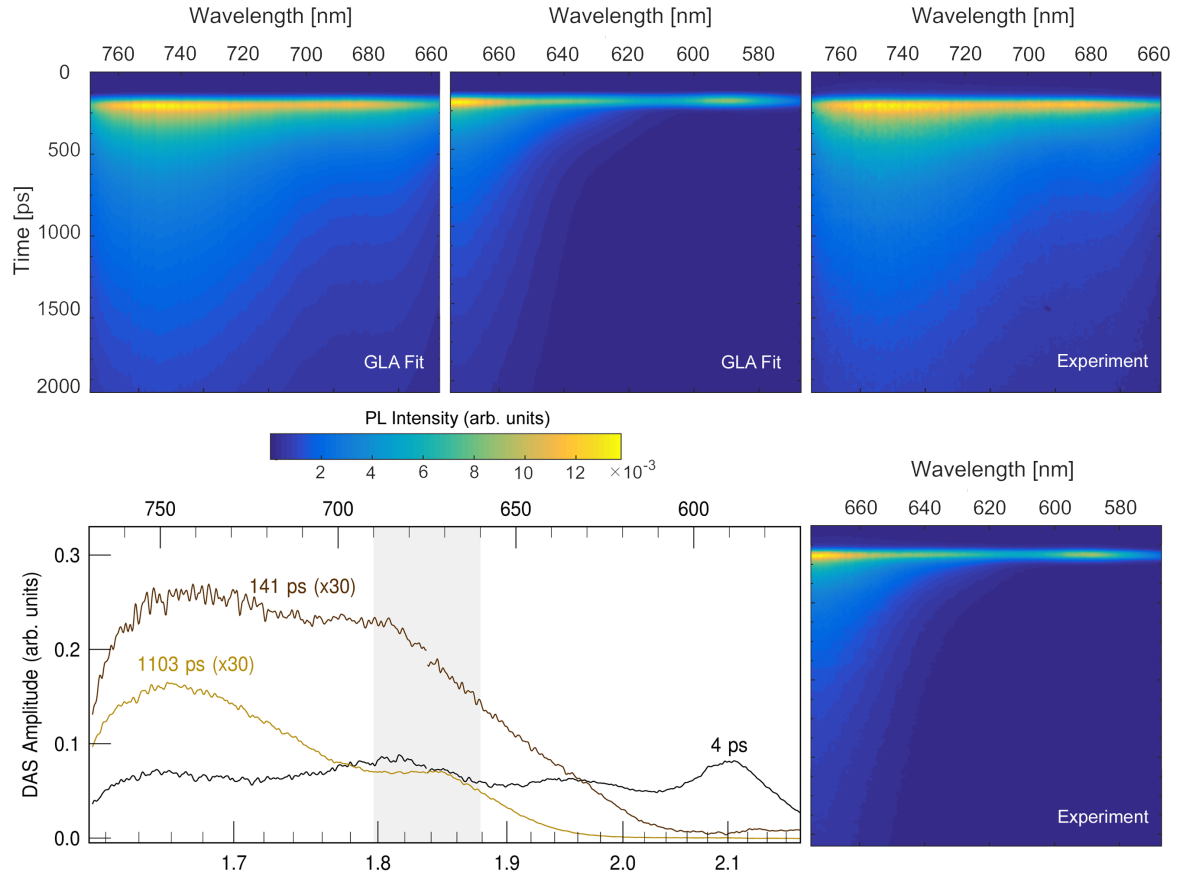


Abb. A.1: Fit der Streak-Kamera Daten von 8.9 ML PTCDA auf Au(111) mit dem Programm Optimus [171] im Modus GLA. Die beiden Falschfarbdarstellungen „GLA Fit“ zeigen das Ergebnis des Näherungsalgorithmus mit drei festgelegten Zuständen. Rechts sind im Vergleich die unbearbeiteten Streak-Kamera Daten gezeigt, die gut reproduziert werden konnten. Unten links ist die Verteilung der Lebensdauern gemäß des im Text beschriebenen „DAS Fit“ dargestellt. Die Spektren wurden bei 675 nm zusammengeschnitten, die Intensitäten der langlebigeren Signale zur besseren Ansicht um den Faktor 30 nachskaliert.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Bernanose, M. Comte, and P. Vouaux, *A new method of emission of light by certain organic compounds*, J. Chem. Phys **50**, 64 (1953).
- [2] C. W. Tang, *2-Layer Organic Photovoltaic Cell*, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).
- [3] M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature **414**, 338 (2001).
- [4] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
- [5] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film*, Appl. Phys. Lett. **49**, 1210 (1986).
- [6] M. Schwoerer and H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*, 1st ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
- [7] S. R. Forrest, *Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*, Chem. Rev. **97**, 1793 (1997).
- [8] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz, *Free-Electron-Like Dispersion in an Organic Monolayer Film on a Metal Substrate*, Nature **444**, 350 (2006).
- [9] C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer, *Electron Lifetime in a Shockley-Type Metal-Organic Interface State*, Phys. Rev. Lett. **101**, 146801 (2008).
- [10] M. Rohlfing and T. Bredow, *Binding Energy of Adsorbates on a Noble-Metal Surface: Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. Lett. **101**, 266106 (2008).
- [11] N. Armbrust, F. Schiller, J. Güdde, and U. Höfer, *Model potential for the description of metal/organic interface states*, Scientific Reports **7**, 46561 (2017).
- [12] L. Kilian, A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, A. Schöll, A. Bendounan, F. Reinert, T. L. Lee, F. S. Tautz, M. Sokolowski, and E. Umbach, *Role of Intermolecular Interactions on the Electronic and Geometric Structure of a Large Pi-Conjugated Molecule Adsorbed on a Metal Surface*, Phys. Rev. Lett. **100**, 136103 (2008).
- [13] B. Krause, A. C. Durr, K. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch, and D. Smilgies, *Structure and Growth Morphology of an Archetypal System for Organic Epitaxy: PTCDA on Ag(111)*, Phys. Rev. B **66**, 235404 (2002).

- [14] A. Hauschild, K. Karki, B. C. C. Cowie, M. Rohlfing, F. S. Tautz, and M. Sokolowski, *Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large Pi-Conjugated Molecule on a Metal Surface*, Phys. Rev. Lett. **94**, 036106 (2005).
- [15] E. Umbach, M. Sokolowski, and R. Fink, *Substrate-Interaction, Long-Range Order, and Epitaxy of Large Organic Adsorbates*, Appl. Phys. A-Mater. **63**, 565 (1996).
- [16] K. Glöckler, C. Seidel, A. Soukopp, M. Sokolowski, E. Umbach, M. Bohringer, R. Berndt, and W. D. Schneider, *Highly Ordered Structures and Submolecular Scanning Tunnelling Microscopy Contrast of PTCDA and DM-PBDCI Monolayers on Ag(111) and Ag(110)*, Surf. Sci. **405**, 1 (1998).
- [17] L. Kilian, E. Umbach, and M. Sokolowski, *Molecular Beam Epitaxy of Organic Films Investigated by High Resolution Low Energy Electron Diffraction (Spa-Leed): 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylicacid-Dianhydride (PTCDA) on Ag(111)*, Surf. Sci. **573**, 359 (2004).
- [18] L. Chkoda, M. Schneider, V. Shklover, L. Kilian, M. Sokolowski, C. Heske, and E. Umbach, *Temperature-Dependent Morphology and Structure of Ordered 3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylicacid-Dianhydride (PTCDA) Thin Films on Ag(111)*, Chem. Phys. Lett. **371**, 548 (2003).
- [19] H. Marchetto, U. Groh, T. Schmidt, R. Fink, H. J. Freund, and E. Umbach, *Influence of Substrate Morphology on Organic Layer Growth: PTCDA on Ag(111)*, Chem. Phys. **325**, 178 (2006).
- [20] M. Schneider, E. Umbach, and M. Sokolowski, *Growth-Dependent Optical Properties of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylicacid-Dianhydride (PTCDA) Films on Ag(111)*, Chem. Phys. **325**, 185 (2006).
- [21] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, and E. Umbach, *Chemical Bonding of PTCDA on Ag Surfaces and the Formation of Interface States*, Surf. Sci. **600**, 1240 (2006).
- [22] F. S. Tautz, *Structure and Bonding of Large Aromatic Molecules on Noble Metal Surfaces: The Example of PTCDA*, Prog. Surf. Sci. **82**, 479 (2007).
- [23] P. Fenter, F. Schreiber, L. Zhou, P. Eisenberger, and S. R. Forrest, *In Situ Studies of Morphology, Strain, and Growth Modes of a Molecular Organic Thin Film*, Phys. Rev. B **56**, 3046 (1997).
- [24] S. Mannsfeld, M. Toerker, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, T. Fritz, and K. Leo, *Combined LEED and STM Study of PTCDA Growth on Reconstructed Au(111) and Au(100) Single Crystals*, Org. Electron. **2**, 121 (2001).
- [25] T. Schmitz-Hübsch, T. Fritz, F. Sellam, R. Staub, and K. Leo, *Epitaxial Growth of 3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride on Au(111): A STM and RHEED Study*, Phys. Rev. B **55**, 7972 (1997).

- [26] T. Ogawa, K. Kuwamoto, S. Isoda, T. Kobayashi, and N. Karl, *3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) by Electron Crystallography*, Acta Crystallogr. B **55**, 123 (1999).
- [27] M. Rohlfing, R. Temirov, and F. S. Tautz, *Adsorption Structure and Scanning Tunneling Data of a Prototype Organic-Inorganic Interface: PTCDA on Ag(111)*, Phys. Rev. B **76**, 115421 (2007).
- [28] S. Picozzi, A. Pecchia, M. Gheorghe, A. D. Carlo, P. Lugli, B. Delley, and M. Elstner, *Schottky Barrier Height at an Organic/Metal Junction: A First-Principles Study of PTCDA/X (X = Al, Ag) Contacts*, Phys. Rev. B **68**, 195309 (2003).
- [29] R. Rurali, N. Lorente, and P. Ordejon, *Comment on Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large Pi-Conjugated Molecule on a Metal Surface*, Phys. Rev. Lett. **95**, 209601 (2005).
- [30] L. Romaner, D. Nabok, P. Puschnig, E. Zojer, and C. Ambrosch-Draxl, *Theoretical Study of PTCDA Adsorbed on the Coinage Metal Surfaces, Ag(111), Au(111) and Cu(111)*, New J. Phys. **11**, 053010 (2009).
- [31] M. S. Dyer and M. Persson, *The Nature of the Observed Free-Electron-Like State in a PTCDA Monolayer on Ag(111)*, New J. Phys. **12**, 063014 (2010).
- [32] N. L. Zaitsev, I. A. Nechaev, and E. V. Chulkov, *Change in Surface States of Ag(111) Thin Films Upon Adsorption of a Monolayer of PTCDA Organic Molecules*, J. Exp. Theor. Phys. **110**, 114 (2010).
- [33] N. L. Zaitsev, I. A. Nechaev, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, *Transformation of the Ag(111) Surface State Due to Molecule-Surface Interaction with Ordered Organic Molecular Monolayers*, Phys. Rev. B **85**, 115301 (2012).
- [34] A. Hauschild, R. Temirov, S. Soubatch, O. Bauer, A. Schöll, B. C. C. Cowie, T. L. Lee, F. S. Tautz, and M. Sokolowski, *Normal-Incidence X-Ray Standing-Wave Determination of the Adsorption Geometry of PTCDA on Ag(111): Comparison of the Ordered Room-Temperature and Disordered Low-Temperature Phases*, Phys. Rev. B **81**, 125432 (2010).
- [35] J. Ziroff, P. Gold, A. Bendounan, F. Forster, and F. Reinert, *Adsorption Energy and Geometry of Physisorbed Organic Molecules on Au(111) Probed by Surface-State Photoemission*, Surf. Sci. **603**, 354 (2009).
- [36] I. Chizhov, A. Kahn, and G. Scoles, *Initial growth of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic-Dianhydride (PTCDA) on Au (111): a Scanning Tunneling Microscopy Study*, J. Cryst. Growth **208**, 449 (2000).
- [37] S. Duhm, A. Gerlach, I. Salzmann, B. Bröker, R. L. Johnson, F. Schreiber, and N. Koch, *PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111): Correlation of Interface Charge Transfer to Bonding Distance*, Org. Electron. **9**, 111 (2008).

- [38] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, and R. A. Pascal, *Charge-Separation Energy in Films of Pi-Conjugated Organic Molecules*, Chem. Phys. Lett. **327**, 181 (2000).
- [39] E. Kawabe, H. Yamane, K. Koizumi, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, and K. Seki, *The Electronic Structure and the Energy Level Alignment at the Interface Between Organic Molecules and Metals*, MRS Proceedings **965**, (2006).
- [40] N. Nicoara, E. Roman, J. M. Gomez-Rodriguez, J. A. Martin-Gago, and J. Mendez, *Scanning Tunneling and Photoemission Spectroscopies at the PTCD/Au(111) Interface*, Org. Electron. **7**, 287 (2006).
- [41] E. V. Tsiper, Z. G. Soos, W. Gao, and A. Kahn, *Electronic Polarization at Surfaces and Thin Films of Organic Molecular Crystals: PTCD*, Chem. Phys. Lett. **360**, 47 (2002).
- [42] C. H. Schwalb, *Untersuchung der Elektronendynamik an der PTCD/Ag(111)-Grenzfläche*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2008.
- [43] A. Namgalies, *Untersuchung dünner Schichten PTCD auf Ag(111) mittels Photolumineszenz und Zweiphotonen-Photoemission*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2010.
- [44] H. Hertz, *Ueber Einen Einfluss Des Ultravioletten Lichtes Auf Die Electriche Entladung*, Ann. Phys.-Leipzig **267**, 983 (1887).
- [45] W. Hallwachs, *Ueber Den Einfluss Des Lichtes Auf Electrostatisch Geladene Körper*, Ann. Phys.-Berlin **269**, 301 (1887).
- [46] A. Einstein, *Über Einen Die Erzeugung Und Verwandlung Des Lichtes Betreffenden Heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys. **17**, 132 (1905).
- [47] J. B. Pendry and S. J. Gurman, *Theory of Surface States - General Criteria for Their Existence*, Surf. Sci. **49**, 87 (1975).
- [48] E. W. Plummer and W. Eberhardt, *Angle-Resolved Photoemission as a Tool for the Study of Surfaces*, Adv. Chem. Phys. **49**, 533 (1982).
- [49] M. Seah and W. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, Surface and Interface Analysis **1**, 2 (1979).
- [50] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications*, Vol. 82 of *Springer Series in Solid-State Science* (Springer, Berlin, 1995).
- [51] H. Yoshida, *Note: Low energy inverse photoemission spectroscopy apparatus*, Review of Scientific Instruments **85**, 016101 (2014).
- [52] T. Fauster, in *Solid-State Photoemission and Related Methods*, edited by W. Schattke and M. A. V. Hove (Wiley-VCH Verlag, Berlin, 2003), Vol. 1. Auflage, pp. 7–30.

- [53] H. Petek and S. Ogawa, *Femtosecond Time-Resolved Two-Photon Photoemission Studies of Electron Dynamics in Metals*, Prog. Surf. Sci. **56**, 239 (1997).
- [54] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann, *2-Photon Photoemission Via Image-Potential States*, Phys. Rev. Lett. **55**, 300 (1985).
- [55] U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster, *Time-Resolved Coherent Photoelectron Spectroscopy of Quantized Electronic States on Metal Surfaces*, Science **277**, 1480 (1997).
- [56] M. Marks, *Über die Dynamik von Elektronen auf Silber-Einkristalloberflächen, an Metall-Organischen Grenzschichten und in PTCDA-Monolagen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [57] M. Rohleder, W. Berthold, J. Güdde, and U. Höfer, *Time-Resolved Two-Photon Photoemission of Buried Interface States in Ar/Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **94**, 017401 (2005).
- [58] J. B. Pendry, *Theory of Photoemission*, Surf. Sci. **57**, 679 (1976).
- [59] J. Ziroff, F. Forster, A. Schöll, P. Puschnig, and F. Reinert, *Hybridization of Organic Molecular Orbitals with Substrate States at Interfaces: PTCDA on Silver*, Phys. Rev. Lett. **104**, 233004 (2010).
- [60] U. Gómez, M. Leonhardt, H. Port, and H. Wolf, *Optical properties of amorphous ultrathin films of perylene derivatives*, Chem. Phys. Lett. **268**, 1 (1997).
- [61] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules*, Discussions of the Faraday Society **9**, 14 (1950).
- [62] H. Haken and H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie (1. Auflage)* (Springer Verlag, Berlin, 1992).
- [63] A. S. Davydov, *Theory of absorption spectra of molecular crystals*, J. Exp. Theor. Phys. USSR **18**, 210 (1948).
- [64] O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, and T. Q. Nguyen, *Exciton Diffusion in Organic Semiconductors*, Energy Environ. Sci. **8**, 1867 (2015).
- [65] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th edition* (John Wiley and Sons, Hoboken NJ, 2005).
- [66] A. Y. Kobitski, R. Scholz, D. R. T. Zahn, and H. P. Wagner, *Time-Resolved Photoluminescence Study of Excitons in Alpha-PTCDA as a Function of Temperature*, Phys. Rev. B **68**, 155201 (2003).
- [67] V. R. Gangilenka, L. V. Titova, L. M. Smith, H. P. Wagner, L. A. A. DeSilva, L. Gisslen, and R. Scholz, *Selective Excitation of Exciton Transitions in PTCDA Crystals and Films*, Phys. Rev. B **81**, 155208 (2010).

- [68] M. Schneider, *Vibronische und optische Eigenschaften ultradünner organischer Filme am Beispiel PTCD/Ag(111)*, Dissertation, Julius-Maximilian-Universität, 2002.
- [69] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge university press, Cambridge, 1988).
- [70] K. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, F. Schafer, and W. Sperling, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie* (Wiley-V ch Verlag GmbH, Muehlenstrasse 33-34, D-13187 Berlin, Germany, 1966), No. 9-10, p. 1179.
- [71] K. H. Drexhage, *Influence of a Dielectric Interface on Fluorescence Decay Time*, J. Lumin. **1,2**, 693 (1970).
- [72] T. Förster, *Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz*, Ann. Phys. **437**, 55 (1948).
- [73] G. D. Scholes, *Long-range resonance energy transfer in molecular systems*, Annu. Rev. Phys. Chem. **54**, 57 (2003).
- [74] W. A. Luhman and R. J. Holmes, *Investigation of energy transfer in organic photovoltaic cells and impact on exciton diffusion length measurements*, Adv. Func. Mat. **21**, 764 (2011).
- [75] H. Bässler and A. Köhler, *Unimolecular and Supramolecular Electronics I: Chemistry and Physics Meet at Metal-Molecule Interfaces* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2012), pp. 1–65.
- [76] C. J. Bardeen, *The structure and dynamics of molecular excitons*, Annu. Rev. Phys. Chem. **65**, 127 (2014).
- [77] A. P. Alivisatos, D. H. Waldeck, and C. B. Harris, *Nonclassical Behavior of Energy-Transfer from Molecules to Metal-Surfaces - Biacetyl(Normal-3-Pi-Star)/Ag(111)*, J. Chem. Phys. **82**, 541 (1985).
- [78] J. Arias, P. K. Aravind, and H. Metiu, *The Fluorescence Lifetime of a Molecule Emitting near a Surface with Small, Random Roughness*, Chem. Phys. Lett. **85**, 404 (1982).
- [79] P. Avouris and B. N. J. Persson, *Excited-States at Metal-Surfaces and Their Nonradiative Relaxation*, J. Phys. Chem. **88**, 837 (1984).
- [80] A. Champion, A. R. Gallo, C. B. Harris, H. J. Robota, and P. M. Whitmore, *Electronic-Energy Transfer to Metal-Surfaces - a Test of Classical Image Dipole Theory at Short Distances*, Chem. Phys. Lett. **73**, 447 (1980).
- [81] D. H. Waldeck, A. P. Alivisatos, and C. B. Harris, *Nonradiative Damping of Molecular Electronic Excited-States by Metal-Surfaces*, Surf. Sci. **158**, 103 (1985).
- [82] P. M. Whitmore, H. J. Robota, and C. B. Harris, *Mechanisms for Electronic-Energy Transfer between Molecules and Metal-Surfaces - a Comparison of Silver and Nickel*, J. Chem. Phys. **77**, 1560 (1982).

- [83] R. Rossetti and L. E. Brus, *Time Resolved Energy-Transfer from Electronically Excited 3B3u Pyrazine Molecules to Planar Ag and Au Surfaces*, J. Chem. Phys. **76**, 1146 (1982).
- [84] A. Rosenberg and D. L. Peebles, *Luminescence of C-60 Adsorbed on Ag and in Surfaces*, Chem. Phys. Lett. **234**, 221 (1995).
- [85] M. Daffertshofer, H. Port, and H. C. Wolf, *Fluorescence Quenching of Ultrathin Anthracene Films by Dielectric and Metallic Substrates*, Chem. Phys. **200**, 225 (1995).
- [86] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, *Lifetime of an Emitting Molecule near a Partially Reflecting Surface*, J. Chem. Phys. **60**, 2744 (1974).
- [87] R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, *Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces*, Adv. Chem. Phys **37**, 65 (1978).
- [88] B. N. J. Persson and N. D. Lang, *Electron-Hole-Pair Quenching of Excited-States near a Metal*, Phys. Rev. B **26**, 5409 (1982).
- [89] B. Persson and P. Avouris, *On the nature and decay of electronically excited states at metal surfaces*, J. Chem. Phys. **79**, 5156 (1983).
- [90] B. N. J. Persson and S. Andersson, *Dynamical Processes at Surfaces: Excitation of Electron-Hole Pairs*, Phys. Rev. B **29**, 4382 (1984).
- [91] R. Rosetti and L. Brus, *Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous cadmium sulfide colloid*, J. Phys. Chem. **86**, 4470 (1982).
- [92] K. Kuhnke, R. Becker, and K. Kern, *C-60 Excited State Energy Transfer to Metal Surfaces across Distances Below 3 nm*, Surf. Sci. **377**, 1056 (1997).
- [93] T. J. Ahrens, *Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants* (American Geophysical Union, Washington, DC, 1995).
- [94] E. Soares, V. B. Nascimento, V. De Carvalho, C. De Castilho, A. De Carvalho, R. Toomes, and D. Woodruff, *Structure determination of Ag (111) by low-energy electron diffraction*, Surf. Sci. **419**, 89 (1999).
- [95] A. Goldmann, V. Dose, and G. Borstel, *Empty Electronic States at the (100), (110), and (111) Surfaces of Nickel, Copper, and Silver*, Phys. Rev. B **32**, 1971 (1985).
- [96] Z. J. Yi, Y. C. Ma, M. Rohlfing, V. M. Silkin, and E. V. Chulkov, *Quasiparticle Band Structures and Lifetimes in Noble Metals Using Gaussian Orbital Basis Sets*, Phys. Rev. B **81**, 125125 (2010).
- [97] F. J. Himpsel and J. E. Ortega, *Electronic-Structure of Cu(100), Ag(100), Au(100), and Cu3Au(100) from Inverse Photoemission*, Phys. Rev. B **46**, 9719 (1992).

- [98] M. Weinelt, *Time-Resolved Two-Photon Photoemission from Metal Surfaces*, J. Phys.-Condens. Mat. **14**, R1099 (2002).
- [99] A. Bendounan, F. Forster, A. Schöll, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach, and F. Reinert, *Electronic Structure of 1 ML NTCDA/Ag(111) Studied by Photoemission Spectroscopy*, Surf. Sci. **601**, 4013 (2007).
- [100] W. Shockley, *On the surface states associated with a periodic potential*, Phys. Rev. **56**, 317 (1939).
- [101] S. D. Kevan and R. H. Gaylord, *High-Resolution Photoemission-Study of the Electronic-Structure of the Noble-Metal (111) Surfaces*, Phys. Rev. B **36**, 5809 (1987).
- [102] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, *Direct Measurements of the L-Gap Surface States on the (111) Face of Noble Metals by Photoelectron Spectroscopy*, Phys. Rev. B **63**, 115415 (2001).
- [103] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann, *Temperature-Dependence of Shockley-Type Surface-Energy Bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111)*, Surf. Sci. **336**, 113 (1995).
- [104] M. Marks, C. H. Schwalb, K. Schubert, J. Güdde, and U. Höfer, *Quantum-Beat Spectroscopy of Image-Potential Resonances*, Phys. Rev. B **84**, 245402 (2011).
- [105] A. Goldmann, M. Donath, W. Altmann, and V. Dose, *Momentum-Resolved Inverse Photoemission-Study of Nickel Surfaces*, Phys. Rev. B **32**, 837 (1985).
- [106] N. Takeuchi, C. T. Chan, and K. M. Ho, *Au(111) - a Theoretical-Study of the Surface Reconstruction and the Surface Electronic-Structure*, Phys. Rev. B **43**, 13899 (1991).
- [107] E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, *Image Potential States on Metal Surfaces: Binding Energies and Wave Functions*, Surf. Sci. **437**, 330 (1999).
- [108] J. Perdereau, J. P. Biberian, and G. E. Rhead, *Adsorption and Surface Alloying of Lead Monolayers on (111) and (110) Faces of Gold*, J. Phys. F Met. Phys. **4**, 798 (1974).
- [109] S. K. M. Henze, O. Bauer, T. L. Lee, M. Sokolowski, and F. S. Tautz, *Vertical Bonding Distances of PTCDA on Au(111) and Ag(111): Relation to the Bonding Type*, Surf. Sci. **601**, 1566 (2007).
- [110] C. Wöll, S. Chiang, R. Wilson, and P. Lippel, *Determination of Atom Positions at Stacking-Fault Dislocations on Au (111) by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. B **39**, 7988 (1989).
- [111] U. Harten, A. Lahee, J. P. Toennies, and C. Wöll, *Observation of a Soliton Reconstruction of Au (111) by High-Resolution Helium-Atom diffraction*, Phys. Rev. Lett. **54**, 2619 (1985).

- [112] A. Sandy, S. Mochrie, D. Zehner, K. Huang, and D. Gibbs, *Structure and Phases of the Au(111) Surface: X-Ray-Scattering Measurements*, Phys. Rev. B **43**, 4667 (1991).
- [113] R. Courths, H. G. Zimmer, A. Goldmann, and H. Saalfeld, *Electronic-Structure of Gold - an Angle-Resolved Photoemission-Study Along the Lambda-Line*, Phys. Rev. B **34**, 3577 (1986).
- [114] D. P. Woodruff, W. A. Royer, and N. V. Smith, *Empty Surface-States, Image States, and Band Edge on Au(111)*, Phys. Rev. B **34**, 764 (1986).
- [115] D. Straub and F. Himpsel, *Spectroscopy of image-potential states with inverse photoemission*, Phys. Rev. B **33**, 2256 (1986).
- [116] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, and P. H. Schmidt, *Organic-on-Inorganic Semiconductor Contact Barrier Diodes. Theory with Applications to Organic Thin-Films and Prototype Devices*, J. Appl. Phys. **55**, 1492 (1984).
- [117] W. Herbst and K. Hunger, *Industrielle Organische Pigmente: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 2009), Vol. 2. Auflage.
- [118] A. J. Lovinger, S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, and T. Venkatesan, *Structural and Morphological Investigation of the Development of Electrical-Conductivity in Ion-Irradiated Thin-Films of an Organic Material*, J. Appl. Phys. **55**, 476 (1984).
- [119] D. Y. Zang, F. F. So, and S. R. Forrest, *Giant Anisotropies in the Dielectric-Properties of Quasi-Epitaxial Crystalline Organic Semiconductor Thin-Films*, Appl. Phys. Lett. **59**, 823 (1991).
- [120] A. Kraft, R. Temirov, S. K. M. Henze, S. Soubatch, M. Rohlfing, and F. S. Tautz, *Lateral Adsorption Geometry and Site-Specific Electronic Structure of a Large Organic Chemisorbate on a Metal Surface*, Phys. Rev. B **74**, 041402 (2006).
- [121] A. Yang, S. T. Shipman, S. Garrett-Roe, J. Johns, M. Strader, P. Szymanski, E. Muller, and C. Harris, *Two-Photon Photoemission of Ultrathin Film PTCDA Morphologies on Ag(111)*, J. Phys. Chem. C **112**, 2506 (2008).
- [122] S. Sachs, C. H. Schwalb, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer, *Electronic Structure at the Perylene-Tetracarboxylic Acid Dianhydride/Ag(111) Interface Studied with Two-Photon Photoelectron Spectroscopy*, J. Chem. Phys. **131**, 144701 (2009).
- [123] C. H. Schwalb, M. Marks, S. Sachs, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer, *Time-Resolved Measurements of Electron Transfer Processes at the PTCDA/Ag(111) Interface*, Eur. Phys. J. B **75**, 23 (2010).
- [124] M. Marks, *Elektronendynamik in Bildpotentialzuständen auf Ag(111) und an der Grenzschicht PTCDA/Ag(111)*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2008.

- [125] P. Jakob, N. Zaitsev, A. Namgalies, R. Tonner, I. Nechaev, F. Tautz, U. Höfer, and D. Sánchez-Portal, *Adsorption geometry and interface states: Relaxed and compressed phases of NTCD/Ag (111)*, Phys. Rev. B **94**, 125436 (2016).
- [126] S. Krause, M. B. Casu, A. Schöll, and E. Umbach, *Determination of Transport Levels of Organic Semiconductors by UPS and IPS*, New J. Phys. **10**, 085001 (2008).
- [127] W. Gebauer, A. Langner, M. Schneider, M. Sokolowski, and E. Umbach, *Luminescence Quenching of Ordered Pi-Conjugated Molecules near a Metal Surface: Quaterthiophene and PTCDA on Ag(111)*, Phys. Rev. B **69**, 155431 (2004).
- [128] M. Eremtchenko, D. Bauer, J. A. Schaefer, and F. S. Tautz, *Polycyclic Aromates on Close-Packed Metal Surfaces: Functionalization, Molecular Chemisorption and Organic Epitaxy*, New J. Phys. **6**, 1 (2004).
- [129] H. Vazquez, F. Flores, R. Oszwaldowski, J. Ortega, R. Perez, and A. Kahn, *Barrier Formation at Metal-Organic Interfaces: Dipole Formation and the Charge Neutrality Level*, Appl. Surf. Sci. **234**, 107 (2004).
- [130] H. Vazquez, R. Oszwaldowski, P. Pou, J. Ortega, R. Perez, F. Flores, and A. Kahn, *Dipole Formation at Metal/PTCDA Interfaces: Role of the Charge Neutrality Level*, Europhys. Lett. **65**, 802 (2004).
- [131] E. Umbach, K. Glockler, and M. Sokolowski, *Surface Architecture with Large Organic Molecules: Interface Order and Epitaxy*, Surf. Sci. **404**, 20 (1998).
- [132] M. Wewer and F. Stienkemeier, *Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic-Dianhydride in Helium Nanodroplets*, J. Chem. Phys. **120**, 1239 (2004).
- [133] V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson, *Study of Localized and Extended Excitons in 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride (PTCDA). Spectroscopic Properties of Thin Films and Solutions*, Chem. Phys. **210**, 1 (1996).
- [134] H. Proehl, T. Dienel, R. Nitsche, and T. Fritz, *Formation of Solid-State Excitons in Ultrathin Crystalline Films of PTCDA: From Single Molecules to Molecular Stacks*, Phys. Rev. Lett. **93**, 097403 (2004).
- [135] M. Leonhardt, O. Mager, and H. Port, *Two-Component Optical Spectra in Thin PTCDA Films Due to the Coexistence of Alpha- and Beta-Phase*, Chem. Phys. Lett. **313**, 24 (1999).
- [136] A. Y. Kobitski, R. Scholz, I. Vragovic, H. P. Wagner, and D. R. T. Zahn, *Low-Temperature Time-Resolved Photoluminescence Characterization of 3,4,9,10-Perylene Tetracarboxylic Dianhydride Crystals*, Phys. Rev. B **66**, 153204 (2002).

- [137] H. P. Wagner, A. DeSilva, and T. U. Kampen, *Exciton Emission in PTCDA Films and PTCDA/Alq(3) Multilayers*, Phys. Rev. B **70**, 235201 (2004).
- [138] S. Sharifzadeh, A. Biller, L. Kronik, and J. B. Neaton, *Quasiparticle and Optical Spectroscopy of the Organic Semiconductors Pentacene and PTCDA from First Principles*, Phys. Rev. B **85**, 125307 (2012).
- [139] M. Gruenewald, K. Wachter, M. Meissner, M. Kozlik, R. Forker, and T. Fritz, *Optical and Electronic Interaction at Metal-Organic and Organic-Organic Interfaces of Ultrathin Layers of PTCDA and Snpc on Noble Metal Surfaces*, Org. Electron. **14**, 2177 (2013).
- [140] H. Proehl, R. Nitsche, T. Dienel, K. Leo, and T. Fritz, *In Situ Differential Reflectance Spectroscopy of Thin Crystalline Films of PTCDA on Different Substrates*, Phys. Rev. B **71**, 165207 (2005).
- [141] H. Pröhl, *Optische Eigenschaften ultradünner PTCDA und TiOPc Einzel- und Heteroschichten*, Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, 2006.
- [142] R. Forker, M. Gruenewald, and T. Fritz, *Optical Differential Reflectance Spectroscopy on Thin Molecular Films*, Annu. Rep. Prog. Chem. C **108**, 34 (2012).
- [143] R. Forker, C. Golnik, G. Pizzi, T. Dienel, and T. Fritz, *Optical Absorption Spectra of Ultrathin PTCDA Films on Gold Single Crystals: Charge Transfer Beyond the First Monolayer*, Org. Electron. **10**, 1448 (2009).
- [144] M. Marks, S. Sachs, C. H. Schwalb, A. Schöll, and U. Höfer, *Electronic Structure and Excited State Dynamics in Optically Excited PTCDA Films Investigated with Two-Photon Photoemission*, J. Chem. Phys. **139**, 8 (2013).
- [145] B. Walker, H. Port, and H. C. Wolf, *The 2-Step Excimer Formation in Perylene Crystals*, Chem. Phys. **92**, 177 (1985).
- [146] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **74**, 1294 (1970).
- [147] M. Leonhardt, *UHV-Aufdampfschichten von PTCDA: Korrelation von optischer Spektroskopie und Schichtaufbau*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.
- [148] K. Schubert, *Ultraschnelle Ladungsträgerdynamik in Bildpotentialresonanzen und an Halbleiter-Isolator-Grenzflächen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [149] W. Berthold, *Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Bildpotentialzuständen: Winkelabhängigkeit und Entkopplung durch Edeltglasschichten*, Dissertation, Technische Universität München, 2001.
- [150] D. Noll, *Untersuchung der Elektronendynamik an einer Metall-Organischen Grenzfläche: 2PPE von CuPc/Ag(111)*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2014.

- [151] C. Stein, *Untersuchung der selektiven Dissoziation von O₂ auf gestuften Pt-Oberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [152] J. Zimmermann, *CuPc/PTCDA/Ag(111): Eine experimentelle Studie der elektronischen Eigenschaften einer Grenzfläche zwischen zwei organischen Halbleitern*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2015.
- [153] T. Graber, F. Forster, A. Schöll, and F. Reinert, *Experimental determination of the attenuation length of electrons in organic molecular solids: The example of PTCDA*, Surf. Sci. **605**, 878 (2011).
- [154] D. Käfer, C. Wöll, and G. Witte, *Thermally Activated Dewetting of Organic Thin Films: The Case of Pentacene on SiO₂ and Gold*, Appl. Phys. A-Mater. **95**, 273 (2009).
- [155] W. T. Sommer, *Liquid Helium as Barrier to Electrons*, Phys. Rev. Lett. **12**, 271 (1964).
- [156] E. M. Cole and H. M. Cohen, *Image-Potential-Induced Surface Bands in Insulators*, Phys. Rev. Lett. **23**, 1238 (1969).
- [157] V. B. Shikin, *Motion of Helium Ions near a Vapor-Liquid Surface*, Sov. Phys. JETP-USSR **31**, 936 (1970).
- [158] P. M. Echenique and J. B. Pendry, *The Existence and Detection of Rydberg States at Surfaces*, J. Phys. C Solid State **11**, 2065 (1978).
- [159] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, T. Fauster, A. Goldmann, and U. Höfer, *Decay of Electronic Excitations at Metal Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **52**, 219 (2004).
- [160] T. Fauster, M. Weinelt, and U. Höfer, *Quasi-Elastic Scattering of Electrons in Image-Potential States*, Progr. Surf. Sci. **82**, 224 (2007).
- [161] K. Schubert, A. Damm, S. V. Eremeev, M. Marks, M. Shibuta, W. Berthold, J. Güdde, A. G. Borisov, S. S. Tsirkin, E. V. Chulkov, and U. Höfer, *Momentum-Resolved Electron Dynamics of Image-Potential States on Cu and Ag Surfaces*, Phys. Rev. B **85**, 205431 (2012).
- [162] D. Ino, K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto, *Ultrafast Excited State Dynamics in 3,4,9,10-Perylene Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Thin Films*, Chem. Phys. Lett. **383**, 261 (2004).
- [163] M. Marks, C. Schmidt, C. H. Schwalb, T. Breuer, G. Witte, and U. Höfer, *Temperature dependent structural phase transition at the perfluoropentacene/Ag (111) interface*, J. Phys. Chem. C **116**, 1904 (2012).

- [164] W. Berthold, P. Feulner, and U. Höfer, *Decoupling of Image-Potential States by Ar Mono- and Multilayers*, Chem. Phys. Lett. **358**, 502 (2002).
- [165] R. Kohlrausch, *Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche*, Ann. Phys. **167**, 179 (1854).
- [166] R. Kaiser, M. Friedrich, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, T. U. Kampen, K. Leo, and D. R. T. Zahn, *Ultra-Thin PTCDA Layers Studied by Optical Spectroscopies*, J. Anal. Chem. **363**, 189 (1999).
- [167] A. Campion and P. Kambhampati, *Surface-Enhanced Raman Scattering*, Chem. Soc. Rev. **27**, 241 (1998).
- [168] S. J. Park and R. E. Palmer, *Acoustic Plasmon on the Au(111) Surface*, Phys. Rev. Lett. **105**, 016801 (2010).
- [169] A. S. Barker, *Optical Measurements of Surface Plasmons in Gold*, Phys. Rev. B **8**, 5418 (1973).
- [170] S. Suto, K. D. Tsuei, E. W. Plummer, and E. Burstein, *Surface-Plasmon Energy and Dispersion on Ag Single-Crystals*, Phys. Rev. Lett. **63**, 2590 (1989).
- [171] C. Slavov, H. Hartmann, and J. Wachtveitl, *Implementation and Evaluation of Data Analysis Strategies for Time-Resolved Optical Spectroscopy*, Anal. Chem. **87**, 2328 (2015).
- [172] B. N. J. Persson, *Theory of the damping of excited molecules located above a metal surface*, J. Phys. C: Solid State Physics **11**, 4251 (1978).
- [173] R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, *Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface*, J. Chem. Phys. **60**, 2744 (2003).
- [174] M. Mobus, N. Karl, and T. Kobayashi, *Structure of Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride Thin-Films on Alkali-Halide Crystal Substrates*, J. Cryst. Growth **116**, 495 (1992).
- [175] E. J. Zeman and G. C. Schatz, *An Accurate Electromagnetic Theory Study of Surface Enhancement Factors for Ag, Au, Cu, Li, Na, Al, Ga, In, Zn, and Cd*, J. Phys. Chem. **91**, 634 (1987).
- [176] H. J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, *Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃*, J. Opt. Soc. Am. **65**, 742 (1975).
- [177] M. P. Seah and W. A. Dench, *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).

- [178] R. Schuppel, T. Dienel, K. Leo, and M. Hoffmann, *Time-Resolved Luminescence Quenching in Thin Films of Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride*, J. Lumin. **110**, 309 (2004).
- [179] E. Engel, K. Leo, and M. Hoffmann, *Ultrafast Relaxation and Exciton-Exciton Annihilation in PTCDA Thin Films at High Excitation Densities*, Chem. Phys. **325**, 170 (2006).

Danksagung

Abschließend ist es mir ein großes Anliegen, mich bei den Menschen persönlich zu bedanken, die zum Gelingen der experimentellen Arbeiten und zur Niederschrift der Ergebnisse beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Höfer, der mir eine Promotion durch die Betreuung und die Mitgliedschaft in seiner Arbeitsgruppe überhaupt erst ermöglicht hat. Professor Höfer begleitete mich seit der ersten Physikvorlesung in Marburg und war nicht nur in der Lage, ein großes Interesse an der Physik im Allgemeinen, sondern auch an seinem Spezialgebiet, der Untersuchung der Oberflächen und Grenzflächen zu wecken und dieses über Jahre hinweg aufrecht zu erhalten. Die hervorragenden Bedingungen, um das wissenschaftliche Arbeiten zu erlernen und auszuüben, zeigten sich nicht nur in der modernen Ausstattung der Labore, der Möglichkeit zahlreiche Konferenzen auch im Ausland zu besuchen, oder eigene Ideen einzubringen, sondern insbesondere in der direkten Zusammenarbeit. Die Eigenschaft Professor Höfers, die an sich selbst gestellten hohen Ansprüche auch auf die Arbeit seiner Mitarbeiter anzuwenden, hat mich persönlich oft motiviert. Dies möchte ich hier besonders betonen, da ihm diese Arbeitsweise vermutlich selten ein direktes Lob einbringt, bei langfristiger Betrachtung meiner Meinung nach aber einen großen Wert darstellt, der im Stillen auch als solcher wahrgenommen wird: Vielen Dank Herr Professor Höfer für Ihre langjährige Begleitung auf meinem Weg!

Eine weitere entscheidende Motivation erfolgte durch den angenehmen Umgang mit den, mittlerweile zum Teil ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe. Dieser bestand neben der gemeinsamen Arbeit und den festen geselligen Ritualen, wie dem gemeinsamen Mittagessen und den streng eingeforderten Kaffeepausen auch in der zusammen verbrachten Freizeit und dauerte oft bis spät in die Nacht.

Es war eine Freude, in einem Umfeld zu wirken, in dem die gegenseitige Hilfe eine Selbstverständlichkeit darstellt. Die Atmosphäre war insgesamt so angenehm, dass ich wenig Veranlassung sah, die Promotion schnellstmöglich abzuschließen, woraus sich insgesamt eine vergleichsweise lange Promotionszeit mit vielen unterschiedlichen Projekten ergeben hat.

Vielen Dank dafür an Alexander Lerch, Alexander Mänz, Andreas Damm, Anne Spende, Benjamin Schmidt, Christian Aßmann, Christian Schwalb, Dennis Noll, Frederik Schiller, Gerson Mette, Jens Güdde, Johannes Reimann, Jonas Kanngießer,

Jonas Zimmermann, Kenta Kuroda, Kristina Brixius, Manuel Marks, Marcel Reutzel, Markus Lipponer, Martin Galbraith, Matthias Winter, Nico Armbrust, Peter Stromberger, Reza Kakavandi, Robert Wallauer, Stani Martini, Steven Youngkin und Tamam Bohamud.

Im Rückblick kann ich sagen, dass mir in der gesamten Zeit kein einziger unangenehmer Zeitgenosse in der Marburger Oberflächenphysik untergekommen ist. Dafür gab es etliche Personen, die ich sehr zu schätzen gelernt habe.

Dankenswert verlief auch die direkte Zusammenarbeit im Labor. Hier ist natürlich Dr. Manuel Marks zu nennen, der mir in grauer Vorzeit die Grundlagen der experimentellen Arbeit und die Funktionsweise der Laborgeräte beigebracht hat und Dr. Christian Schwalb, den ich zu Beginn meiner Arbeit kennenlernen durfte. Beide haben mit ihren Untersuchungen die Grundlage für das vorgestellte Experiment gelegt und dienten mir in der experimentellen Arbeit als Vorbild.

Zusammen mit dem Bacheloranwärter Jonas Kanngießer und den beiden Masteranden Dennis Noll und Jonas Zimmermann konnten die Modellsysteme CuPc-Ag(111) und CuPc/PTCDA/Ag(111) für die 2PPE Messungen erschlossen werden. Der experimentelle Aufbau für die Untersuchung der organischen Schichtsysteme wurde wesentlich erweitert und der Einfluss des IS auf den Transfer konnte in einem von der vorliegenden Arbeit unabhängigen Experiment gezeigt werden. Vielen Dank für die angenehme Zusammenarbeit. Es freut mich sehr, dass Herr Zimmermann direkt nach seinem Abschluss mit der Promotion in der Arbeitsgruppe begonnen hat.

Ausgesprochen lehrreich und im Umgang ebenso angenehm waren die Messungen mit Prof. Peter Jakob, der sich persönlich die Zeit genommen hat, im Labor gemeinschaftlich die elektronische Struktur und insbesondere den Interfacezustand des NTCDA/Ag(111) mit der 2PPE zu vermessen, woraus sich auch eine Veröffentlichung ergeben hat [125]. Persönlich auch sehr bereichernd war die Zeit mit Christian Uhardt aus Jena und Prof. Toshiaki Munakata aus Osaka, mit denen ein gemeinsames Projekt zum Rubren auf HOPG stattgefunden hat.

Das ZAPES II Labor konnte ich mit ruhigen Gewissen an meinen Kollegen Alexander Lerch weitergeben, der zusammen mit Frederik Schiller die Betrachtung des Ladungstransfers weiterführt. Ich denke sehr gerne an die gemeinsame Konferenz und den anschließenden Urlaub in Japan zurück.

Vielen Dank an Professor Martin Koch für den Verleih der hochauflösenden Streak-Kamera und an Alexey Chernikov und Marina Gerhard für die kompetente Unterstützung beim Aufbau und Betrieb. Vielen Dank an die Feinmechanik Werkstatt mit Manfred Preis und an alle Mitglieder aus der Elektronik. Vielen Dank an Frau Dippel und Frau Dr. Pfuhl, die mir unzählige Verwaltungsaufgaben abgenommen haben und mit denen ich bei der Organisation von Projekten des Sonderforschungsbereichs 1083 direkt zusammenarbeiten durfte.

Ein herzlicher Dank gilt Professor Dr. Heimbrodt für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Neben all den hilfreichen Personen, die eng mit der Physik verbunden waren, gibt es selbstverständlich noch weitere Menschen, die mir mit ihrer Unterstützung außerhalb des Fachbereichs sehr geholfen haben. Hierzu gehören all diejenigen, die durch ihre Teilnahme und Mitarbeit den Fortbestand des Studenten-Sinfonieorchesters Marburg ermöglicht haben. Das Orchester war mir in all der Zeit ein großartiger Ausgleich und eine wichtige Quelle der Freude.

Vielen Dank an meinen Bruder Hannes für die Korrektur der Arbeit, an meinen Bruder Christian und natürlich einen besonders herzlichen Dank an meine Eltern.

VIELEN DANK!